

REPASO SOBRE GASES Y MEZCLAS DE GASES

Ecuación de estado de los gases:

$$pV=nRT$$

Se denomina **ecuación de estado del gas ideal**¹, es válida para el estudio de los gases a presiones bajas y altas temperaturas. La constante **R**, denominada **constante universal de los gases ideales**, se puede hallar **recordando que un mol de gas ocupa 22,4 L en condiciones normales** (las condiciones normales, abreviadas c.n., son 1 atmósfera y 273 K). Ese valor de 22,4 L es el **volumen molar de un gas en condiciones normales**².

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{1 \text{ atm} \cdot 22,4 \text{ L}}{1 \text{ mol} \cdot 273,15 \text{ K}} = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

Mezcla de gases. Ley de Dalton.

Si tenemos una mezcla de varios gases A, B, C... definiremos **presión parcial de cada uno de ellos como la presión que ejercería dicho gas si ocupase él solo todo el volumen**, y se indica por p_A , p_B , siendo A y B cada uno de los gases de la mezcla. Estas presiones no pueden ser medidas con un manómetro. Este sólo puede medir la **presión total** de la mezcla, p_T . Dalton supuso que debido a que las moléculas de gases ideales no interaccionan entre sí (eso es lo que dice el modelo de gas ideal) podemos suponer que esas presiones parciales son independientes de que estén o no los otros gases y, por tanto:

La presión total de la mezcla de gases es la suma de las presiones que cada gas ejercería si estuviese sólo en el recipiente, las denominadas presiones parciales de los gases que forman la mezcla:

$$p_T = p_A + p_B + p_C + \dots \quad (\text{LEY DE DALTON DE LAS PRESIONES PARCIALES})$$

Veamos cómo se aplica: cada una de las presiones parciales de cada gas se puede calcular usando la ecuación de los gases ideales.

$$p_A = \frac{n_A RT}{V}, p_B = \frac{n_B RT}{V}, p_C = \frac{n_C RT}{V} \dots$$

siendo p_A , p_B , p_C ... las presiones parciales de cada gas en la mezcla. Según Dalton, la presión total será la suma de esas presiones parciales:

$$p_A + p_B + p_C + \dots = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \frac{n_C RT}{V} + \dots = \frac{(n_A + n_B + n_C + \dots) RT}{V} = \frac{n_T RT}{V} = p_T$$

Por tanto, para hallar la presión total debemos escribir la ley de los gases ideales usando el n° total de moles. Se usa mucho otra forma de expresar la ley de Dalton, en función de las fracciones molares X de los gases de la mezcla. Acabamos de ver que:

$$\begin{cases} p_A V = n_A RT \\ p_T V = n_T RT \end{cases}$$

y dividiendo:

¹ Se llama así porque dicha ecuación puede deducirse de un modelo matemático que supone que los gases están formados por partículas sin interacción (fuerza) entre ellas, de volumen nulo en comparación con el del recipiente que las contiene, que se mueven con una energía cinética proporcional a la temperatura absoluta del gas T , y que los choques con las paredes (origen de la presión del gas) y entre ellas son elásticos. Con estas ideas se puede demostrar que $pV=nRT$. Los gases se ajustan bien a esta ecuación a p y T moderadas. Si las condiciones son más extremas hay otras ecuaciones, como la de Van der Waals (<http://bit.ly/2PE7b1W>), para describir un gas real.

² Cuidado: Ese volumen de 22,4 L es el que ocupa un mol de cualquier gas en c.n. y sólo es válido para los gases. 1 mol de agua (18 g) en c.n. está en su temperatura de fusión en estado sólido y ocupa unos 18 cm³ aproximadamente.

$$\frac{p_A}{p_T} = \frac{n_A}{n_T} = X_A;$$

$$p_A = X_A p_T$$

la presión parcial de un gas en una mezcla puede hallarse como el producto de la presión total de la mezcla por la fracción molar (el tanto por uno en moles) de ese gas en la mezcla.

Ya sabemos cómo podemos calcular la presión total de una mezcla a partir de las parciales (sumándolas) y como hallar las presiones parciales a partir de la presión total (multiplicando por la fracción molar de cada una).



EJERCICIOS

- 1.- Decir si los enunciados que siguen son verdaderos o falsos:
 - a) "Un mol de hierro en condiciones normales ocupa 22,4 litros."
 - b) "A igualdad de condiciones, un mol de helio (gas noble) ocupa el mismo volumen que un mol de butano."
- 2.- **(208-J16)** Se tienen 5 g de dihidrógeno y 5 g de helio en un volumen de 10 L a la temperatura de 30 °C.
 - a. Calcule la presión que ejerce la mezcla de ambos gases. (0,8 puntos)
 - b. Calcule las presiones parciales de H₂ y de He en la mezcla de gases. (0,8 puntos)
 - c. Indique qué leyes de los gases ha utilizado. (0,4 puntos)
- 3.- Calcule las presiones parciales y la presión total de una mezcla de gases formada por 9 g de helio, He, 12 g de dióxido de carbono, CO₂, y 20 g de nitrógeno, N₂, confinada en un recipiente de 25 L a 40°C.
S: 2,31 atm; 0,28 atm; 0,73 atm; 3,32 atm.
- 4.- **(113-S11)** En relación con los gases ideales:
 - a. Calcule el volumen que ocupará 1 L de gas cuando la presión se reduce a la mitad y la temperatura es constante. (0,7 puntos)
 - b. Calcule los volúmenes de 1 L de gas cuando se calienta desde 0 °C hasta 100 °C y cuando se enfría desde 0 °C a -100 °C si se mantiene constante la presión. (0,7 puntos)
 - c. Calcule el volumen molar en condiciones normales. (0,6 puntos)
S: 2 L; 1,37 L; 0,63 L; 22,4 L/mol
- 5.- **(139-S12)** Se introducen 4 L de dióxido de carbono medidos a 720 mmHg y 30 °C en un recipiente de 5 L de capacidad que contiene nitrógeno en condiciones normales.
 - a) ¿Cuál será la masa en gramos de dióxido de carbono introducida? (0,5 puntos)
 - b) Calcule la presión final de la mezcla gaseosa cuando alcance una temperatura de 20 °C y la fracción molar de cada uno de los componentes en la misma. (1,5 puntos)
S: a) 6,71 g; b) p = 1,78 atm; X(N₂) = 0,59; X(CO₂) = 0,41.
- 6.- Cierta cloruro de mercurio contiene un 84,97% de mercurio, y la densidad del vapor que se obtiene cuando se sublima a 42°C y 1 atm es 18,28 g/L. Calcule su fórmula empírica y molecular.
S: Hg₂Cl₂
- 7.- La densidad en condiciones normales de un gas es 1,429 g/l. ¿Cuál será su densidad a 303 K y 735 mm Hg?
S: 1,245 g/l.
- 8.- Se recogen 275 cm³ de O₂ gas a 23°C, saturado de vapor de agua. Si la presión es 768 mm Hg y la presión de vapor de agua a 23°C es de 21 mm Hg. a) ¿Cuál es la presión parcial de O₂ en la mezcla? b) ¿Cuántos gramos de O₂ contiene la mezcla?
S: 747 mm Hg y 0,356 g.
- 9.- Se introducen 158,6 g de una mezcla de oxígeno O₂, y ozono, O₃, en un recipiente de 25 L, de forma que a 25°C ejerce una presión de 3,7 atm. Calcule el número de moles de cada sustancia.
S: 1,46 moles de O₂ y 2,33 moles de O₃

TEMA 4: EQUILIBRIO QUÍMICO. EQUILIBRIOS HETEROGÉNEOS. SOLUBILIDAD.

1	Introducción	117
2	Constante de equilibrio	118
3	Equilibrios heterogéneos.....	125
4	Grado de disociación	127
5	Relación entre la K_p y la temperatura.....	129
6	Factores que modifican el equilibrio. Principio de Le Chatelier	130
7	Equilibrios heterogéneos sólido-líquido. Equilibrio disolución-precipitación.....	135

1 Introducción

El **equilibrio químico** es un estado de un sistema reaccionante en el que no se observan cambios a medida que transcurre el tiempo, a pesar de que siguen reaccionando entre sí las sustancias presentes.

La mayoría de las reacciones químicas (al menos en las que transcurren en un **recipiente cerrado**, si involucran a gases, o en disolución, de tal forma que los productos no escapen y estén en contacto con los reactivos) son **reversibles**, es decir, **pueden ocurrir en ambos sentidos, de reactivos a productos y viceversa** (se indican con el símbolo \leftrightarrow). Existen muchas que, o bien por el tipo de reacción (combustión, por ejemplo), o porque los productos se escapan del matraz de reacción, no son reversibles. Al inicio de un proceso reversible, la reacción lleva a la formación de productos. Tan pronto como se forman algunas moléculas de producto, comienza el proceso inverso: estas moléculas reaccionan y vuelven a formar moléculas de reactivo. El equilibrio químico se alcanza cuando las velocidades de las reacciones en un sentido y en otro se igualan (Figura 1), y las **concentraciones de los reactivos y productos permanecen constantes**. El equilibrio, a pesar de esta invariancia, es un proceso **dinámico**, ya que continuamente se producen, a igual velocidad, las dos reacciones, la directa y la inversa.

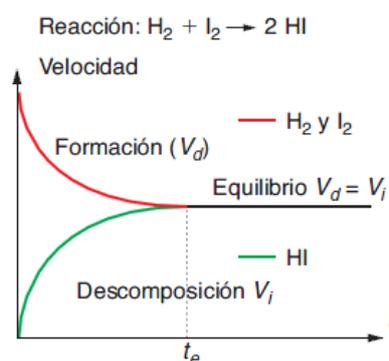


Figura 1. Evolución del sistema hasta el equilibrio, cuando $v_d = v_i$.

Si lo miramos desde el punto de vista cinético, cuando ambas velocidades se igualan, se considera que el sistema está en equilibrio. Desde el punto de vista termodinámico, recordaremos aquí que se alcanza el equilibrio cuando $\Delta G = 0$.

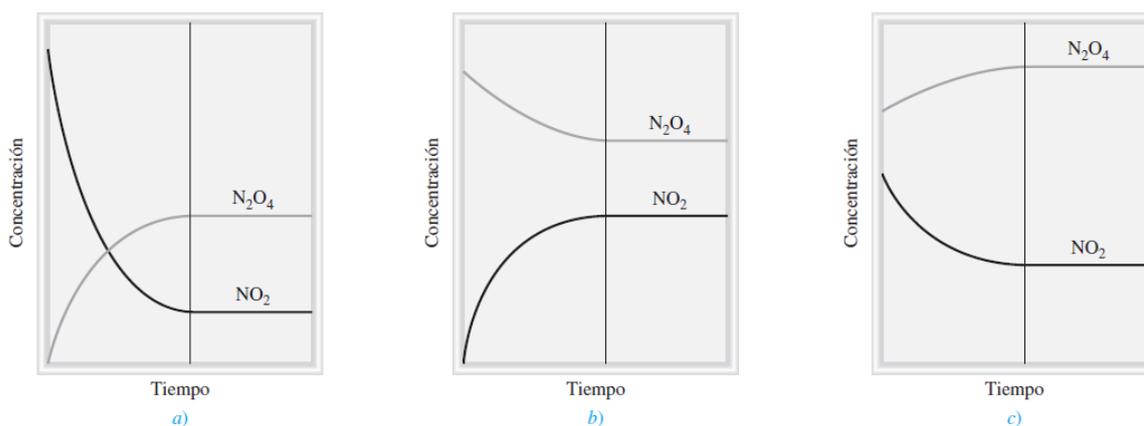
Un **equilibrio químico**³ muy estudiado es el avance de esta reacción



³ El equilibrio entre dos fases de la misma sustancia se denomina equilibrio físico porque los cambios que suceden son procesos físicos. La evaporación de agua en un recipiente cerrado a una temperatura determinada es un ejemplo de equilibrio físico. En este caso, el número de moléculas de H_2O que dejan la fase líquida y las que vuelven a ella es el mismo: $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. La existencia de esa fase gaseosa se puede medir cuantitativamente mediante la llamada presión de vapor.

ya que el N_2O_4 es un gas incoloro, en tanto que el NO_2 tiene un color marrón oscuro que a veces es visible en el aire contaminado. Si inyectamos N_2O_4 en un matraz al vacío el color marrón que aparece de inmediato indica que se han formado moléculas de NO_2 . El color se vuelve más intenso a medida que se disocia más N_2O_4 hasta que se logra el equilibrio. Más allá de este punto no hay cambios evidentes de color porque las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 permanecen constantes. También es posible alcanzar un estado de equilibrio partiendo de NO_2 puro. En la medida que algunas moléculas de NO_2 se combinan para formar N_2O_4 , el color se desvanece. Otra forma de crear un estado de equilibrio es comenzar con una mezcla de NO_2 y N_2O_4 y seguir el curso de la reacción hasta que el color ya no cambie. Una representación de las concentraciones de ambas sustancias partiendo de cada una de las 3 situaciones puede verse en la figura 2.

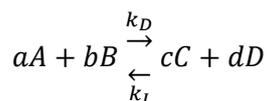
Figura 2: Variación de las concentraciones N_2O_4/NO_2 dependiendo de las concentraciones iniciales.



2 Constante de equilibrio

Vamos a hacer un doble acercamiento al equilibrio: desde un punto de vista cinético y desde un punto de vista experimental.

En general, si tenemos un equilibrio de la forma:



La velocidad de la **reacción directa o hacia la derecha**, si es un proceso elemental (es decir, si la reacción transcurre tal y como está escrita, sin otro mecanismo de reacción oculto), será proporcional a las concentraciones (representadas por $[\]$) de los reactivos elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos:

$$v_D = k_D [A]^a [B]^b$$

Mientras que para la reacción inversa vale:

$$v_I = k_I [C]^c [D]^d$$

Obsérvese que la velocidad de la reacción inversa es proporcional a la concentración de sus "reactivos", que son los productos de la reacción directa.

En el equilibrio, ambas velocidades serán iguales y las concentraciones serán las del estado de equilibrio, cumpliéndose:

$$v_D = k_D[A]_{eq}^a[B]_{eq}^b = v_I = k_I[C]_{eq}^c[D]_{eq}^d; \quad K_C = \frac{k_D}{k_I} = \frac{[C]_{eq}^c[D]_{eq}^d}{[A]_{eq}^a[B]_{eq}^b}$$

Esta constante⁴, K_c , es la que se denomina **constante de equilibrio**. K_c es siempre constante, independientemente de las concentraciones de las sustancias reaccionantes en el equilibrio. Siempre es igual a k_D/k_I , el cociente de dos cantidades que en sí mismas son constantes a una temperatura dada. Como las constantes de velocidad dependen de la temperatura **se deduce que la constante de equilibrio debe variar también con la temperatura**.

La ecuación anterior es la expresión matemática de la **ley de acción de masas**, propuesta por los químicos noruegos Cato **Guldberg** y Peter **Waage** (a veces se la denomina ley de Guldberg y Waage) en 1864:

Para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, la relación entre las concentraciones de productos y reactivos en el equilibrio elevadas a sus respectivos coeficientes estequiométricos tiene un valor constante K_c (la constante de equilibrio).

Desde el punto de vista experimental, a continuación, tenemos una tabla (Chang, Raymond. *Química*) para la reacción $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2NO_2(g)$, a 25°C, partiendo de distintas condiciones iniciales.

Vemos que el cociente entre la concentración de las especies, elevado a sus respectivos coeficientes estequiométricos, tiene un valor constante en el equilibrio, independientemente de las condiciones iniciales.

Concentraciones iniciales (M)		Concentraciones en el equilibrio (M)		Relación entre concentraciones en equilibrio	
[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	[NO ₂]	[N ₂ O ₄]	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$
0,000	0,670	0,0547	0,643	0,0851	$4,65 \cdot 10^{-3}$
0,0500	0,446	0,0457	0,448	0,102	$4,66 \cdot 10^{-3}$
0,0300	0,500	0,0475	0,491	0,0967	$4,60 \cdot 10^{-3}$
0,0400	0,600	0,0523	0,594	0,0880	$4,60 \cdot 10^{-3}$
0,200	0,000	0,0204	0,0898	0,227	$4,63 \cdot 10^{-3}$

Es decir, cuando se alcanza el equilibrio, el cociente entre las concentraciones de producto y reactivo, elevadas a sus coeficientes estequiométricos respectivos, permanece constante, independientemente de las condiciones iniciales:

$$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ a } 25^\circ C$$

2.1 Predicción del sentido de una reacción. Cociente de reacción

¿Cómo podemos comprobar si un sistema químico cerrado y reversible está, en un momento dado, en equilibrio? Si sabemos las concentraciones de todas las especies en una reacción del tipo: $a A + b B \leftrightarrow c C + d D$ podemos hallar el llamado **cociente de reacción**, Q_c , como:

$$Q_c = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

siendo [] las concentraciones de las sustancias que participan en la reacción en un instante dado (que no tiene obligatoriamente que estar en equilibrio). Cuando calculamos Q_c pueden ocurrir 2 situaciones:

- Si $Q_c = K_c$, significa que el sistema está en equilibrio y las concentraciones que tenemos son las de equilibrio $[] = []_{eq}$.

⁴ Aunque hemos hecho un acercamiento cinético al problema suponiendo que las reacciones eran elementales, se obtiene el mismo resultado con argumentos termodinámicos, sea o no elemental la reacción.

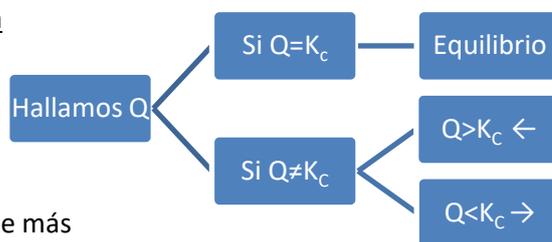
- Si $Q_c \neq K_c$ el sistema no está en equilibrio. En este caso el valor de Q_c (en comparación con el de K_c) nos indicará hacia donde evolucionará el sistema:
 - Si $Q_c < K_c$, eso significa que las concentraciones del denominador (reactivos) son mayores de las del equilibrio o las del numerador (productos) menor que las del equilibrio. Sea como fuere, como el sistema tiende por naturaleza al equilibrio, la reacción hacia la derecha se producirá en mayor medida que la que va hacia la izquierda.

Diremos que la reacción se desplace hacia la derecha buscando alcanzar el equilibrio.

- Al contrario, cuando $Q_c > K_c$, habrá mayor concentración de producto que la del equilibrio o menor concentración de reactivo que la del equilibrio, **por lo que la reacción predominante será la inversa**, es decir, de derecha a izquierda, hasta alcanzar el equilibrio.

Diremos que la reacción se desplace hacia la izquierda buscando alcanzar el equilibrio.

La manera habitual de calcular el valor de K_c para una reacción reversible y a una temperatura dada, es a partir de unos datos de concentraciones en equilibrio de las especies que intervienen en la reacción. Una vez conocido ese valor de la constante podemos usarla para calcular las concentraciones en equilibrio a partir de unas condiciones iniciales y el valor de la constante de equilibrio. Para nuestros cálculos podremos usar, como variables, el número de moles o la concentración (o las presiones parciales, como veremos luego), según nos resulte más sencillo según los datos de los que dispongamos. Veamos esto con un ejemplo:



EJEMPLO PAU CLM 09. En un recipiente de 2 litros se ponen inicialmente 0,7 mol de $N_2O_4(g)$. Este gas se calienta hasta 298 K y, transcurrido un cierto tiempo, en el recipiente hay 0,69 moles de $N_2O_4(g)$ y 0,02 moles de $NO_2(g)$. El valor de la constante K_c para el equilibrio a 298 K: $N_2O_4(g) \leftrightarrow 2 NO_2(g)$ es $4,85 \cdot 10^{-3}$.

- Indica razonadamente si la mezcla anterior se encuentra en equilibrio.
- Calcula el nº de moles y la concentración del $NO_2(g)$ y del $N_2O_4(g)$ en el equilibrio a 298 K.
- Calcula la presión total en el equilibrio a 298 K. Datos: $R = 0,082 \text{ atm}\cdot\text{l}/\text{k}\cdot\text{mol}$

Solución: a) Calculamos $Q_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(\frac{0,02}{2})^2}{(\frac{0,69}{2})} = 2,899 \cdot 10^{-3}$. Como Q_c es menor que K_c , no hemos llegado al equilibrio (por muy poco). El sistema se sigue desplazando hacia la derecha, formándose más NO_2 .

b) Vamos a plantearlo de 2 formas diferentes. **En primer lugar usaremos como variable el nº de moles. Llamaremos x a los moles consumidos de N_2O_4 desde los iniciales hasta el equilibrio. Según eso, la tabla sería:**

Nº moles, n	$N_2O_4(g)$	\leftrightarrow	$2 NO_2(g)$
Iniciales	0,7		-
Gastado	x		-
Formados	-		2x
Equilibrio=I-G+F	0,7-x		2x

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(\frac{2x}{2})^2}{(\frac{0,7-x}{2})} = \frac{2x^2}{0,7-x} = 4,85 \cdot 10^{-3} \quad \text{Operando nos}$$

queda la siguiente ecuación:

$$2x^2 + 4,85 \cdot 10^{-3}x - 3,395 \cdot 10^{-3} = 0, \text{ cuyas soluciones son:}$$

$x_1 = -0,042$ (imposible, no se puede perder NO_2 , no habiendo al principio. x debe ser >0)

$x_2 = 0,0400$ moles. Esta es la solución correcta. $[N_2O_4] = 0,66$ moles y $[NO_2] = 0,08$ moles

Concentración []	$N_2O_4(g)$	\leftrightarrow	$2 NO_2(g)$
Iniciales	0,35		-
Gastado	x'		-
Formados	-		2x'
Equilibrio=I-G+F	0,35-x'		2x'

Podemos plantearlo también usando como variable la concentración.

Ahora la concentración inicial de N_2O_4 será $0,7/2 = 0,35$ moles/L, la concentración consumida será $x/2$ y la formada de NO_2 $2x/2$. Si al cociente $x/2$ le llamamos ahora x' , la concentración de NO_2 sería $2x'$ y la tabla nos quedaría así.

Como vemos la estequiometría ha servido igual para el nº de moles que para la concentración. Si usamos x en vez de x' :

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(2x)^2}{(0,35-x)} = \frac{4x^2}{0,35-x} = 4,85 \cdot 10^{-3}. \text{ Operando nos quedaría:}$$

$4x^2 + 4,85 \cdot 10^{-3}x - 1,6975 \cdot 10^{-3} = 0$, cuyas soluciones son:

$x_1 = -0,021$ (imposible, no se puede perder NO_2 , no habiendo al principio. x debe ser >0)

$x_2 = 0,020$ M. La solución correcta. Las concentraciones en el equilibrio son $[N_2O_4] = 0,33$ M y $[NO_2] = 0,04$ M, que coinciden con las cantidades en moles calculadas antes dividido entre 2, el volumen total.

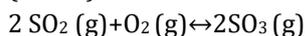
c) Si hemos usado el primer procedimiento, número de moles, la presión total se puede calcular sumando todos los moles $= 0,7 - x + 2x = 0,7 + x = 0,74$ y hallando la presión que generarían todos esos moles $p = nRT/V = 0,74 \cdot 0,082 \cdot 298 / 2 = 9,04$ atm.

Si lo hemos hecho mediante concentraciones, hallaríamos la concentración total $= 0,35 - x + 2x = 0,35 + x = 0,37$ M y usaríamos la expresión $p = nRT/V = c_{total}RT = 9,04$ atm.



EJERCICIOS

10.- (MGE1) Si consideramos el equilibrio:



0,34 M 0,17 M 0,06 M (en el equilibrio). Halla K_c

11. (333-S22) A cierta temperatura la constante K_c del equilibrio de disociación $PCl_5(g) \leftrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$ es $7,93 \cdot 10^{-3}$. En un recipiente de 3 L se añaden 15 g de PCl_5 , 5 g de PCl_3 y 3 g de Cl_2 .

a. Determine el sentido de la reacción química en las condiciones dadas. (Hasta 1,0 puntos)

b. Determine las concentraciones molares de las especies en el equilibrio. (Hasta 1,0 puntos)

S: prácticamente en equilibrio o hacia la derecha; prácticamente las mismas ($x = 0,0006$ M);

<https://bit.ly/3HfZv0s>

12. (13-S07) El SO_3 se obtiene por reacción de SO_2 y O_2 . Una mezcla de 0,80 moles de SO_2 y 0,80 moles de O_2 , se introducen en un recipiente vacío de 4 L a la temperatura de $727^\circ C$. Una vez alcanzado el equilibrio un análisis de la mezcla indica que la concentración de SO_3 es 0,17 M. Calcular K_c a la temperatura de $727^\circ C$. (1,5 y 0,5 puntos)

S: para la reacción $2 SO_2 + O_2 \leftrightarrow 2 SO_3$ $K_c = 279,23$

13.- (MGE4) Para la reacción: $A + B \leftrightarrow C + D$, el valor de la constante de equilibrio a una determinada temperatura es $K_c = 50$. Si inicialmente se ponen 0,4 moles de A y 0,4 moles de B en un recipiente de 2,0 litros, ¿cuál será la concentración de todas las especies cuando se alcance el equilibrio a esa misma temperatura?

S: $[A] = [B] = 0,025$ M; $[C] = [D] = 0,175$ M. Desplazado hacia la derecha ($K_c \gg 1$)

14. (172-S14) En un matraz de 1 litro de capacidad se introducen 0,5 moles de HI y parte del mismo se descompone según la reacción: $2HI (g) \leftrightarrow H_2 (g) + I_2 (g)$. Si cuando se alcanza el equilibrio a una temperatura de $400^\circ C$, el valor de K_c es $1,56 \cdot 10^{-2}$, calcule:

b. La concentración de cada especie en el equilibrio. (1,0 puntos)

c. La presión total en el equilibrio. (0,5 puntos)

S: 0,4425, 0,0278 y 0,0278 respectivamente; $K_p = K_c = 1,56 \cdot 10^{-2}$; $p_{total} = 27,6$ atm

15. (272-S19) En un recipiente cerrado de 400 mL, en el que se ha hecho el vacío, se introducen 2,032 g de yodo (I_2) y 1,280 g de bromo (Br_2). Se eleva la temperatura a $150^\circ C$ y se alcanza el equilibrio: $I_2 (g) + Br_2 (g) \leftrightarrow 2 IBr (g)$

a. Calcule K_p para este equilibrio a $150^\circ C$ (Hasta 0,4 puntos)

b. Calcule la presión total en el equilibrio (Hasta 1,0 puntos)

c. Determine la masa de yodo que queda en el equilibrio. (Hasta 0,6 puntos)

Datos: $K_c (150^\circ C) = 280$

S: $K_p = 280$; $p_{total} = 1,387$ atm; 0,2174 g I_2

16. (354-S23) En un recipiente de 0,400 L se introducen 0,200 moles de $SbCl_5$ y su temperatura se eleva a $182^\circ C$ hasta que se establece el siguiente equilibrio: $SbCl_5(g) \leftrightarrow SbCl_3(g) + Cl_2(g)$, para el que $K_p = 9,32 \cdot 10^{-2}$. Calcule:

a. La concentración de las especies presentes en el equilibrio. (Hasta 1,2 puntos)

b. La presión total en el equilibrio. (Hasta 0,8 puntos)

S: 0,0341 M y 0,4659 M, 19,93 atm. <https://bit.ly/44X2xQw>

17. (77-JE10) En un recipiente de 1,41 litros de capacidad a la temperatura de 600 K, se introduce 1 gramo de cada una de las siguientes especies en estado gaseoso: CO, H_2O y H_2 . Calcule una vez alcanzado el equilibrio y para todas las especies presentes:

a) Los gramos presentes de cada uno de los componentes en la mezcla, al alcanzarse el equilibrio. (1,0 puntos).

b) La presión total del sistema. (0,5 puntos).

c) ¿Qué opinaría Lavoisier si hubiera tenido la ocasión de resolver este problema. (0,5 puntos).

DATOS: $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \leftrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ $K_c = 23,2$.

S: a) $\text{CO} = 0,3977 \text{ g}$; $\text{H}_2\text{O} = 0,6128 \text{ g}$; $\text{CO}_2 = 0,9465 \text{ g}$; $\text{H}_2 = 1,0430 \text{ g}$ b) $p_T = 20,63 \text{ atm}$.

18.- (MGE14) En un reactor de 1 L, a temperatura constante, se establece el equilibrio: $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \leftrightarrow \text{NO} + \text{SO}_3$.

Siendo las concentraciones molares en el equilibrio: $[\text{NO}_2] = 0,2$; $[\text{SO}_2] = 0,6$; $[\text{NO}] = 4,0$; $[\text{SO}_3] = 1,2$

a) Calcula el valor de K_c .

b) ¿Cuál será la nueva concentración de reactivos y productos cuando se restablezca de nuevo el equilibrio, si se añaden 0,4 moles de NO_2 ?

S: $K_c = 40$; $[\text{NO}] = 4,214 \text{ M}$; $[\text{NO}_2] = 0,386 \text{ M}$; $[\text{SO}_3] = 1,414 \text{ M}$; $[\text{SO}_2] = 0,386 \text{ M}$

19. (225-J17) Para la reacción: $\text{A(g)} \leftrightarrow \text{B(g)} + \text{C(g)}$; cuando el sistema está en equilibrio a 200°C , las concentraciones son: $[\text{A}] = 0,3 \text{ M}$; $[\text{B}] = [\text{C}] = 0,2 \text{ M}$.

a. Si manteniendo la temperatura a 200°C se aumenta repentinamente el volumen al doble; ¿cómo se restablece el equilibrio? (0,5 puntos) *PISTA: las concentraciones se hacen la mitad*

b. Calcule las nuevas concentraciones de equilibrio para el apartado anterior. (1,5 puntos)

S: $K_c = 2/15$; al duplicar V , $Q_c = 0,066$, se desplaza hacia \rightarrow ; $[\text{A}] = 0,122 \text{ M}$, $[\text{B}] = [\text{C}] = 0,128 \text{ M}$

2.2 La constante de equilibrio en función de la presión

Sea el equilibrio: $a\text{A} + b\text{B} \leftrightarrow c\text{C} + d\text{D}$, donde todas las especies son gaseosas. Para ese equilibrio K_c valdrá:

$$K_c = \frac{[\text{C}]_{eq}^c [\text{D}]_{eq}^d}{[\text{A}]_{eq}^a [\text{B}]_{eq}^b}$$

Según la ecuación general de los gases perfectos, la presión parcial de un gas (la que ejercería si estuviese sólo en el recipiente) en la mezcla vale:

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = c_i RT$$

Siendo c_i la concentración del gas i , representada hasta ahora por $[i]$. Podemos definir una nueva constante de equilibrio basada en las **presiones parciales en el equilibrio**. La llamaremos K_p .

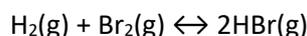
$$K_p = \frac{(p_C)_{eq}^c (p_D)_{eq}^d}{(p_A)_{eq}^a (p_B)_{eq}^b}$$

La relación entre esta nueva constante K_p y K_c se halla fácilmente, usando la ecuación anterior de las presiones parciales:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} (RT)^{c+d-a-b} = K_c RT^{\Delta n}$$

siendo Δn = moles de productos gaseosos - moles de reactivos gaseosos y $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

En general, K_p y K_c serán distintas, salvo cuando $\Delta n = 0$, como en la mezcla en equilibrio de hidrógeno molecular, bromo molecular y bromuro de hidrógeno:



En este caso, la ecuación anterior se escribe como $K_p = K_c (0,082 \cdot T)^0 = K_c$.

Para averiguar si un sistema está en equilibrio, dadas unas presiones parciales de las sustancias que intervienen en la reacción, podemos definir Q_p , como antes Q_c , como:

$$Q_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b}$$

Y compararla con K_p al igual que antes hacíamos entre Q_c y K_c para averiguar si el sistema está o no en equilibrio (si son iguales) y si no lo está que reacción predomina (hacia que lado se desplaza) buscando el equilibrio.

Podremos resolver los problemas de equilibrio con cualquiera de las 2, la que más nos convenga, según los datos disponibles, presiones o concentraciones. Se suele usar K_p cuando los datos disponibles hablan de presión total en el equilibrio, que se traduce directamente como $p_T = \sum p_i$.

SOLUCIÓN AL EJEMPLO MEDIANTE K_p : Para este ejemplo es el modo peor de resolver el ejercicio, pues no sabemos K_p , aunque tiene relación directa con K_c y podemos calcularla $K_p = K_c(RT)^{\Delta n} = 0,1185$. Si partimos de la tabla que expresa el equilibrio en función del nº de moles y multiplicamos todos sus términos por RT/V habremos convertidos todas las magnitudes a presiones parciales. ($p_i = n_i RT/V$). La presión inicial de N_2O_4 sería $p_0 = 0,7 \cdot 0,082 \cdot 298/2 = 8,5526$ atm. Si al producto xRT/V le llamamos ahora x' , el producto $2xRT/V$ sería $2x'$ y en el equilibrio la presión de N_2O_4 sería $(0,7 - x)RT/V = 0,7RT/V - xRT/V = p_0 - x'$. Si lo reflejamos en un cuadro tendremos (donde hemos eliminado la prima a la x , para simplificar. Ahora x es una presión)

presión	$N_2O_4(g)$	\leftrightarrow	$2 NO_2(g)$
Iniciales	8,5526		-
Gastado	x		-
Formados	-		2x
Equilibrio=I-G+F	8,5526-x		2x

$$K_p = \frac{p(NO_2)^2}{p(N_2O_4)} = \frac{(2x)^2}{(8,5526 - x)} = \frac{4x^2}{8,5526 - x} = 0,1185$$

Simplificando nos queda $4x^2 + 0,1185x - 1,0135 = 0$, cuyas soluciones son:

$x_1 = -0,51$ (imposible) y $x_2 = 0,4888$ atm. Esta es la solución correcta. Las presiones parciales será $p(N_2O_4) = 8,0638$ atm y $p(NO_2) = 0,9776$

atm. La presión total se podría calcular sumando la presiones parciales en el equilibrio = $8,5526 - x + 2x = 8,5526 + x = 8,5526 + 0,4888 = 9,04$ atm



EJERCICIOS

20. (327-J22) Para el siguiente proceso a 686 °C: $CO_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow CO(g) + H_2O(g)$, las concentraciones de equilibrio de las sustancias reaccionantes son: $[CO_2] = 0,086$ M, $[H_2] = 0,045$ M, $[CO] = 0,50$ M y $[H_2O] = 0,04$ M.

a. Calcule los valores de K_c y K_p . (Hasta 0,8 puntos)

b. Si la concentración de CO_2 se elevara hasta 0,5 M por adición de CO_2 , ¿cuáles serían las concentraciones de todos los gases cuando se restableciera el equilibrio? (Hasta 1,2 puntos)

S: $K_c = K_p = 5,17$; $[CO_2]_{eq} = 0,4707$ M; $[H_2]_{eq} = 0,0157$ M; $[CO]_{eq} = 0,5293$ M; $[H_2O]_{eq} = 0,0693$ M;

<https://bit.ly/3Hfzv0s>

21. (318-S21) Para la reacción $H_2(g) + F_2(g) \leftrightarrow 2HF(g)$, el valor de la constante de equilibrio K_c es $6,6 \cdot 10^{-4}$ a 50 °C. Si en un recipiente de 5 L se introduce 1 mol de H_2 y 1 mol de F_2 , y se mantiene a 50 °C hasta alcanzar el equilibrio, calcule:

a. Los moles de H_2 que quedan sin reaccionar una vez que se ha alcanzado el equilibrio. (Hasta 1 punto)

b. La presión parcial de cada uno de las especies en el equilibrio. (Hasta 0,8 puntos)

c. El valor de K_p a 50 °C. (Hasta 0,2 puntos)

S: 0,9875 moles H_2 ; 5,23 atm, 5,23 atm y 0,13 atm. $6,6 \cdot 10^{-4}$

22. (307-J21) En un recipiente de 10 litros se introduce una mezcla de 4 moles de nitrógeno y 12 moles de hidrógeno. Se eleva la temperatura hasta 1.000 K estableciéndose el equilibrio:

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. En ese instante, se observa que hay 0,8 moles de amoníaco en la mezcla gaseosa. Calcule:

a. La constante de equilibrio K_c . (Hasta 1,0 puntos)

b. La constante K_p y la presión total de la mezcla gaseosa en equilibrio. (Hasta 0,5 puntos)

c. Las presiones parciales de los componentes en el equilibrio. (Hasta 0,5 puntos)

S: $K_c=0,0141$; $K_p=2,099 \cdot 10^{-6}$ y $124,64 \text{ atm}$; $29,58 \text{ atm}$, $88,56 \text{ atm}$ y $6,56 \text{ atm}$

23. (283-J20) Se introduce fosgeno (COCl_2) en un recipiente vacío de 2 L a una presión de 0,82 atm y a una temperatura de 227 °C, produciéndose su descomposición según el equilibrio: $\text{COCl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ Sabiendo que en estas condiciones el valor de K_p vale 0,189, calcule:

- La concentración inicial del fosgeno. (Hasta 0,2 puntos)
- Las concentraciones de todas las especies en el equilibrio. (Hasta 1,2 puntos)
- La presión parcial de cada uno de los componentes en el equilibrio (Hasta 0,6 puntos)

S: $1/50 \text{ M}$; $0,0124 \text{ M}$ y $0,0076 \text{ M}$; $0,51 \text{ atm}$ y $0,31 \text{ atm}$

- 24.- (MGA6) En un reactor de 2,5 litros se introducen 72 gramos de SO_3 . Cuando se alcanza el equilibrio: $\text{SO}_3(\text{g}) \leftrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$, y a 200 °C, se observa que la presión total del recipiente es de 18 atmósferas. Calcula K_c y K_p para el equilibrio anterior a 200 °C. **S: 2,7 y 0,43**

25. (128-J12) La constante de equilibrio K_p para la reacción $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ es de 1,05 a la temperatura de 250 °C. La reacción se inicia con una mezcla de PCl_5 , PCl_3 y Cl_2 cuyas presiones parciales son 0,177 atm, 0,223 atm y 0,111 atm respectivamente. Determine:

- El valor de K_c a dicha temperatura. (0,5 puntos)
- Las concentraciones de todas las especies presentes una vez alcanzado el equilibrio. (1,5 puntos)

S: $K_c = 0,0245$; $[\text{PCl}_5] = 1,61 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{PCl}_3] = 7,72 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = 5,11 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

26. (302-J21) El gas N_2O_3 se descompone en los gases NO y NO_2 . Se introduce una cantidad de N_2O_3 en un recipiente de volumen constante, y cuando se alcanza el equilibrio a una temperatura dada, la presión parcial del NO_2 es 0,26 atm y la fracción molar del NO es 0,13.

- Calcule el grado de disociación del N_2O_3 . (Hasta 1,2 puntos)
- Calcule la constante de equilibrio K_p . (Hasta 0,8 puntos)

S: $\alpha=15\%$; 0,046

27. (168-J14) Dentro de un recipiente de 10 litros de capacidad se hacen reaccionar 0,50 moles de $\text{H}_2(\text{g})$ y 0,50 moles de $\text{I}_2(\text{g})$ según la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HI}(\text{g})$. A 448 °C, la constante K_c del equilibrio es 50. Calcule:

- El valor de K_p a esa temperatura. (0,6 puntos)
- Los moles de yodo que quedan sin reaccionar cuando se ha alcanzado el equilibrio. (0,6 puntos)
- Si partimos inicialmente de 0,25 moles de $\text{H}_2(\text{g})$, 0,25 moles de $\text{I}_2(\text{g})$ y 4 moles de $\text{HI}(\text{g})$, ¿cuántos moles de yodo habrá ahora en el equilibrio a la misma temperatura? (0,8 puntos)

S: $K_p=K_c=50$; moles de $\text{I}_2=0,11$ moles; $Q_c=256 > K_c$. Se desplaza hacia reactivos. Moles de $\text{I}_2=0,5$ moles

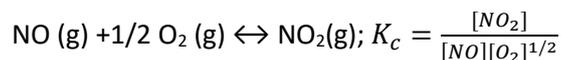
- 28.- (MGE15) En el sistema en equilibrio $\text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{COCl}_2(\text{g})$, las concentraciones son $[\text{CO}] = 2 \text{ mol/L}$, $[\text{Cl}_2] = 2 \text{ mol/L}$, $[\text{COCl}_2] = 20 \text{ mol/L}$. Calcula la concentración de todos los componentes cuando:

- Se añade 1 mol/L de cloro.
- Se duplica el volumen respecto del caso inicial.
- Se duplica la presión respecto del caso inicial.

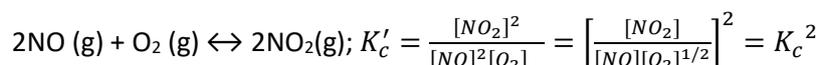
S: a) $[\text{CO}] = 1,58 \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = 2,58 \text{ M}$; $[\text{COCl}_2] = 20,42 \text{ M}$; b) $[\text{CO}] = 1,39 \text{ M}$; $[\text{Cl}_2] = 1,39 \text{ M}$ y $[\text{COCl}_2] = 9,61 \text{ M}$; c) $[\text{CO}] = [\text{Cl}_2] = 2,87 \text{ M}$ y $[\text{COCl}_2] = 41,13 \text{ M}$

2.3 Propiedades de la constante de equilibrio

Una de las cosas más peculiares de la constante de equilibrio (de las 2, K_c o K_p) es que su valor depende de cómo este escrita la ecuación química que representa la reacción. Pongamos un ejemplo:



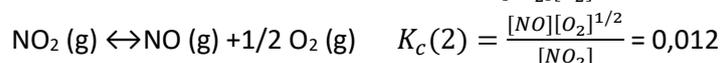
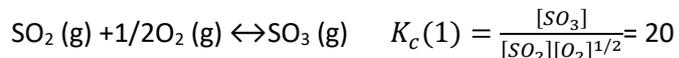
Si multiplicamos por 2 a la reacción anterior (por ejemplo, para evitar el 1/2 del O_2)



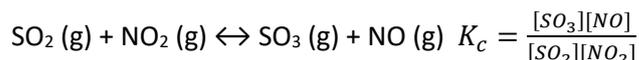
La ecuación de la constante de equilibrio, y por tanto, su valor, queda elevado al cuadrado. **Al multiplicar una reacción, se eleva al mismo factor la K_c .**

Podemos comprobar fácilmente que:

- Si **invertimos la reacción** (es decir, colocamos los productos como reactivos y éstos como productos), la K_c de esta reacción será la **inversa** de la de la reacción original.
- Si una **reacción se puede expresar como la suma** de dos o más reacciones, la **constante de equilibrio para la reacción global estará dada por el producto de las constantes de equilibrio** de las reacciones individuales. Por ejemplo, si disponemos de las constante de equilibrio de estas 2 reacciones:



Podemos calcular en función de ellas la constante de equilibrio de la siguiente reacción, que es suma de las 2 anteriores:



Es muy fácil comprobar que la expresión de ésta última constante de equilibrio es el producto de las 2 reacciones anteriores, por lo que su valor será $K_c = K_c(1) \cdot K_c(2) = 20 \cdot 0,012 = 0,24$

2.4 Características del equilibrio

De lo anteriormente visto se puede deducir:

1. El estado de equilibrio se caracteriza porque sus propiedades **macroscópicas** (concentración de reactivos y productos, presión de vapor, etc.) **no varían con el tiempo**.
2. El estado de equilibrio no intercambia materia con el entorno (**sistema cerrado**). Si la descomposición de carbonato cálcico, $\text{CaCO}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO} (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g})$, la hiciéramos en un recipiente abierto nunca se alcanzaría el equilibrio, pues el $\text{CO}_2 (\text{g})$ se escaparía.
3. El equilibrio es un estado **dinámico** en el que se producen continuas transformaciones, en ambos sentidos, a la misma velocidad, y por eso no varían sus propiedades macroscópicas. Así, si en el ejemplo de la descomposición del CaCO_3 , sustituimos una pequeña parte del CO_2 , por otra igual, pero marcada con ^{14}C (al ser radiactivo podemos hacer un seguimiento de en qué moléculas se encuentra), al cabo de cierto tiempo observaremos la existencia de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.
4. La **temperatura** es la variable fundamental que controla el equilibrio. Así, por ejemplo, a 450°C la constante de equilibrio para la formación del HI es 57, sea cual fuere la concentración de las especies reaccionantes, y a 425°C vale 54,5. La variación de la K_c con la temperatura, la ecuación de Van't Hoff, la estudiaremos más adelante.
5. La K_c corresponde al equilibrio expresado de **una forma determinada**, de manera que si se varía el sentido del mismo, o su **ajuste estequiométrico**, cambia también el valor de la nueva constante, aunque su valor esté relacionado con la anterior.
6. Una última nota culta: habrás visto que en el valor de la constante de equilibrio no incluimos unidades. En termodinámica, K se define en términos de **actividades**⁵ en vez de concentraciones. Para un sistema ideal, la actividad de una sustancia es la proporción de su concentración (o presión parcial) en relación con un valor estándar, el cual es 1 M (o 1 atm). Este procedimiento elimina todas las unidades, pero no modifica la magnitud de la concentración o de la presión.

3 Equilibrios heterogéneos

Todos los equilibrios vistos hasta ahora eran **equilibrios homogéneos**, es decir, equilibrios en los que todas las sustancias que participan en el mismo, reactivos y productos, están en la misma fase, en el mismo

⁵ http://es.wikipedia.org/wiki/Constante_de_equilibrio y http://es.wikipedia.org/wiki/Actividad_qu%C3%ADmica

estado de agregación. En todas las reacciones anteriores tanto reactivos como productos eran gases y por tanto todos aparecían en las distintas constantes de equilibrio, K_c y K_p .

Ahora vamos a estudiar los **equilibrios heterogéneos**, que se producen cuando tenemos una reacción reversible en la que intervienen reactivos y productos en distintas fases, en distintos estados de agregación (sólido, líquido o gas). Por ejemplo, cuando el carbonato de calcio se calienta en un recipiente cerrado, se establece el siguiente equilibrio:



Los dos sólidos y el gas constituyen tres fases distintas. La constante de equilibrio se puede expresar como

$$K_c' = \frac{[\text{CaO}][\text{CO}_2]}{[\text{CaCO}_3]}$$

(Usamos la prima en la constante de equilibrio, K_c' para distinguirla de la forma final de esa misma constante que se obtendrá más adelante). Sin embargo, la **"concentración" de un sólido o líquido puro**, como pueden ser el CaCO_3 (s) o el CaO (s), al igual que su densidad, es una propiedad intensiva y no depende de la cantidad de sustancia presente. Por ejemplo, la "concentración molar" del carbonato de calcio CaCO_3 sólido (densidad a $25^\circ\text{C} = 2,711 \text{ g/cm}^3$ y masa molar, M_m de $100,07 \text{ g/mol}$. Datos de <https://goo.gl/yDrBK4>) es la misma, ya sea para 1 gramo o 1 tonelada del metal. La podemos hallar usando como únicos datos los anteriores:

$$[\text{CaCO}_3] = \frac{2,711 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{100,07 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} = 27,09 \frac{\text{mol}}{\text{L}} = 27,09 \text{ M}$$

Es importante que nos demos cuenta de que no hemos usado una cantidad concreta de CaCO_3 , la concentración de esa sustancia pura sólida no va a cambiar aunque se vaya gastando o produciendo durante el equilibrio. Por esta razón, los términos $[\text{CaCO}_3]$ y $[\text{CaO}]$ son en sí mismos constantes y se pueden combinar con la constante de equilibrio. El CO_2 , en cambio, ocupará siempre todo el volumen de recipiente y dependiendo del nº de moles que haya de él su concentración será mayor o menor, por lo que no será constante. En esta forma, la ecuación se simplifica así

$$K_c = \frac{K_c' \cdot [\text{CaCO}_3]}{[\text{CaO}]} = [\text{CO}_2]$$

donde K_c , la "nueva" constante de equilibrio, queda expresada en términos de una sola concentración, la de CO_2 . Observar que el valor de K_c no depende de la cantidad de CaCO_3 y CaO presentes, **siempre y cuando algo de cada uno de éstos se encuentre en el equilibrio** (recipiente cerrado).

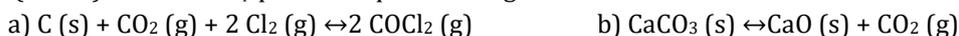
En general, en un equilibrio heterogéneo, **si un reactivo o producto es líquido o sólido puro**, lo podemos **omitir en la expresión de la constante de equilibrio** (ojo: si todos son líquidos, por ejemplo, ya no es heterogéneo).

En este último caso en la K_p solo intervienen las especies en **estado gaseoso** y $K_p = p(\text{CO}_2)$ y la relación K_c y K_p será, como siempre, $K_c = K_p(RT)^1$ ($\Delta n = \text{variación en el nº de moles gaseosos} = 1$ en este caso)



EJERCICIOS

29.- (MGE7) Escribe la K_p para los equilibrios siguientes:



S: $K_p = p(\text{COCl}_2)^2 / p(\text{CO}_2) \cdot p(\text{Cl}_2)^2$; $K_p = p(\text{CO}_2)$

- 30.- (CHE14.5) Escriba las expresiones de las constantes de equilibrio K_c y K_p que correspondan a cada uno de los siguientes sistemas heterogéneos:
 a) $(\text{NH}_4)_2\text{Se}(s) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(g) + \text{H}_2\text{Se}(g)$ b) $\text{AgCl}(s) \leftrightarrow \text{Ag}^+(ac) + \text{Cl}^-(ac)$ c) $\text{P}_4(s) + 6\text{Cl}_2(g) \leftrightarrow 4\text{PCl}_3(l)$
S: $K_c = [\text{NH}_3]^2[\text{H}_2\text{Se}]$; $K_p = p^2(\text{NH}_3)p(\text{H}_2\text{Se})$; $K_c = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$; no hay K_p ; $K_c = 1/[\text{Cl}_2]^6$; $K_p = 1/p(\text{Cl}_2)^6$
- 31.- (CHE14.6) En el siguiente equilibrio heterogéneo: $\text{CaCO}_3(s) \leftrightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$. La presión de CO_2 es de 0.236 atm a 800°C. Calcule: a) K_p y b) K_c para la reacción a esta temperatura.
S: $K_p = 0,236$; $K_c = 2,68 \cdot 10^{-3}$
32. (264-J19) En un recipiente cerrado y vacío de 10 L se ponen en contacto 4,4 g de dióxido de carbono con carbono sólido, se forma monóxido de carbono y se establece el equilibrio a 850 °C. El valor de K_c para este equilibrio a 850 °C es de 0,153. Calcular:
 a. La masa de dióxido de carbono en el equilibrio. (Hasta 1,2 puntos)
 b. La presión parcial del monóxido de carbono en el equilibrio y la presión total en el equilibrio. (Hasta 0,8 puntos)
S: Eq. Heterogéneo $\text{CO}_2(g) + \text{C}(s) \leftrightarrow 2\text{CO}(g)$ 0,78 g CO_2 en el equilibrio, 1,516 atm y 1,679 atm
33. (252-S18) El yoduro de amonio sólido (NH_4I) se descompone en amoniaco gaseoso (NH_3) y yoduro de hidrógeno gaseoso (HI). A 673K la constante de equilibrio K_p es 0,215. En un matraz de 5 litros se introducen 15 g de NH_4I sólido y se calienta hasta 673K.
 a. Escriba la reacción ajustada indicando también los estados de agregación. (Hasta 0,3 puntos)
 b. Calcule el valor de K_c . (Hasta 0,5 puntos)
 c. Calcule la presión total dentro del matraz en el equilibrio. (Hasta 0,6 puntos)
 d. Calcule la masa de reactivo que queda sin descomponer. (Hasta 0,6 puntos)
S: Ojo, heterogéneo. $K_c = 4,104 \cdot 10^{-5}$; $p_{\text{total}} = 0,927$ atm; quedan 8,91 g NH_4I (s)
34. (18-S07) El yodo sólido sublima por debajo de 114 °C. Un trozo de yodo sólido se encuentra en un recipiente cerrado en equilibrio con su vapor a una temperatura para la que su presión de vapor es de 30 mm Hg. De forma repentina y a temperatura constante, el volumen del recipiente se duplica:
 a) Cuál es la presión en el interior del recipiente una vez producida la variación de volumen. (0,6 puntos)
 b) Qué cambio ha de ocurrir para que se reestablezca el equilibrio. (0,7 puntos)
 c) Si la temperatura permanece constante durante todo el proceso, cuál será la presión en el interior del recipiente una vez reestablecido el equilibrio. (0,7 puntos)
S: a) $p/2 = 15$ mm Hg; b) sublimar más I_2 ; c) 30 mm Hg

4 Grado de disociación

Una de las aplicaciones de la ley del equilibrio químico es el cálculo del rendimiento de una reacción química, es decir, el grado de conversión de reactivos a productos. De modo cualitativo se puede predecir que valores grandes de K_c implican un gran desplazamiento del equilibrio hacia los productos (mayor valor del cociente implica mayor valor del numerador y menor del denominador, productos y reactivos respectivamente) y valores bajos de K_c implican lo contrario, que el equilibrio se encuentra desplazado hacia los reactivos.

Para poder establecer el grado de progreso de la reacción, la cantidad de reactivo que se ha transformado en producto en relación con la cantidad inicial de reactivos, se define el grado de disociación, en tanto por uno o en tanto por ciento, de la siguiente forma:

El grado de disociación en tanto por uno de un proceso químico es el cociente entre el número de moles disociados dividido entre el número total de moles iniciales.

$$\alpha = \frac{n^\circ \text{ de moles que se han disociado}}{n^\circ \text{ de moles iniciales}} = \frac{x \text{ (moles)}}{n_0} = \frac{x/V}{n_0/V} = \frac{x \text{ (Molar)}}{c_0} = \frac{x \cdot RT}{c_0 \cdot RT} = \frac{x \text{ (atm)}}{p_0}$$

En el ejemplo anterior, podríamos calcular α en función del número de moles, la concentración o la presión y nos saldría lo mismo en los 3 casos.

$$\alpha = x(\text{moles})/n_0 = 0,0400/0,7 = 0,057; \alpha = x(\text{Molar})/c_0 = 0,020/0,35 = 0,057; \alpha = x(\text{presión})/p_0 = 0,4888/8,5526 = 0,057$$

Multiplicando el cociente anterior por cien, obtendríamos el grado de disociación, α , expresado en porcentaje, lo cual daría una idea de la evolución del equilibrio.

Como ves en la siguiente tabla, lo importante es que llames $c_0\alpha$ a la cantidad consumida de la sustancia que se disocia, tenga el coeficiente estequiométrico que tenga delante y luego hagas estequiometria.

	A	\leftrightarrow	2B	A	\leftrightarrow	B	+	C	2A	\leftrightarrow	B	+	C
Ejemplo	$N_2O_4(g)$	\leftrightarrow	$2NO_2(g)$	$PCl_5(g)$	\leftrightarrow	$PCl_3(g)$	+	$Cl_2(g)$	$2HI(g)$	\leftrightarrow	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$
I=Inicial	c_0		-	c_0		-		-	c_0		-		-
G=Gastado	$c_0\alpha$		-	$c_0\alpha$		-		-	$c_0\alpha$		-		-
F=Formado	-		$2c_0\alpha$	-		$c_0\alpha$		$c_0\alpha$	-		$c_0\alpha/2$		$c_0\alpha/2$
Equilibrio=I+F-G	$c_0(1-\alpha)$		$2c_0\alpha$	$c_0(1-\alpha)$		$c_0\alpha$		$c_0\alpha$	$c_0(1-\alpha)$		$c_0\alpha/2$		$c_0\alpha/2$

En algunos textos se habla también del caso $2A + B \leftrightarrow 2C$, pero estrictamente hablando no se puede considerar una disociación, ya que no hay un único compuesto en el lado de los reactivos. Si se desea medir el avance de la reacción en este último caso se llama x a lo descompuesto de B ($c_0(1-\alpha)$ en el equilibrio), para evitar las fracciones. Lo descompuesto de A será $2x$ ($c_0(1-2\alpha)$ en el equilibrio) y lo formado de C, $2x$ ($2c_0\alpha$ en el equilibrio).



EJERCICIOS

35. (242-J18) Al calentar el gas NOF se disocia según la reacción: $NOF(g) \leftrightarrow NO(g) + \frac{1}{2}F_2(g)$. En un recipiente de 1 litro se introducen inicialmente 2,45 g de NOF, se calienta a 300 °C y cuando se alcanza el equilibrio la presión total es de 2,57 atm.

- Calcule el grado de disociación del NOF. (Hasta 1,2 puntos)
- Calcule la presión parcial del flúor en el equilibrio. (Hasta 0,8 puntos)

S: 19%, 0,22 atm

36. (63-J10) En un matraz de 4 litros se introducen 4 moles de N_2 y 12 moles de H_2 , calentándose la mezcla hasta 371 °C. A esta temperatura se establece el equilibrio: $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$. Si la reacción tiene lugar en un 60 %, calcule:

- La concentración de cada especie en el equilibrio. (0,6 puntos).
- Las constantes K_c y K_p para ese equilibrio. (1,0 puntos).
- ¿Cómo afecta al equilibrio un aumento de la presión? Justifique la respuesta. (0,4 puntos).

S: a) $[N_2] = 0,4 M$; $[H_2] = 1,2 M$; $[NH_3] = 1,2 M$; b) $K_c = 2,08$; $K_p = 7,47 \cdot 10^{-4}$; c) Hacia la derecha

37.- (MGE9) El equilibrio $PCl_5(g) \leftrightarrow PCl_3(g) + Cl_2(g)$, se alcanza calentando 3 gramos de PCl_5 hasta 300 °C en un recipiente de 0,5 litros, siendo la presión final de 2 atm. Calcule el grado de disociación del PCl_5 .

S: $\alpha=0,48$

38.- (MGA7) La K_p para la reacción de descomposición del $N_2O_4(g)$ en $NO_2(g)$ vale 0,32 a 308 K. Calcule la presión a la cual el $N_2O_4(g)$ se halla disociado en un 25 %.

S: $p_0=0,96 atm$ y $p_{equilibrio}=1,2 atm$

39. (292-S20) En un reactor de 2,5 L se introducen 72 g de $SO_3(g)$. A una temperatura de 200 °C, el 58,1 % de este gas se disocia para formar $SO_2(g)$ y $O_2(g)$, según el siguiente equilibrio: $2SO_3(g) \leftrightarrow 2SO_2(g) + O_2(g)$ Calcule:

- Las presiones parciales de los gases en el equilibrio. (Hasta 1,2 puntos)
- El valor de K_p . (Hasta 0,3 puntos)
- El valor de K_c . (Hasta 0,3 puntos)
- La presión total tras alcanzar el equilibrio. (Hasta 0,2 puntos)

S: $K_c=0,2011$; $K_p=7,80$; $p(SO_3)_{eq}=5,85 atm$; $p(SO_2)_{eq}=8,11 atm$; $p(O_2)_{eq}=4,06 atm$; $p_T=18,01 atm$

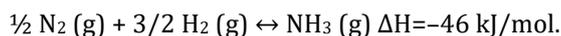
40.- (MGE10) A 400 °C y 1 atm de presión, el amoníaco se encuentra disociado un 40 % en nitrógeno e hidrógeno gaseosos, según la reacción: $2NH_3(g) \leftrightarrow 3H_2(g) + N_2(g)$. Calcule:

- La presión parcial de cada uno de los gases en el equilibrio.
- El volumen de la mezcla si se parte de 170 gramos de amoníaco.
- K_p .
- K_c .

S: 0,43, 0,43 y 0,14 atm; 777 L; $K_p=0,061$ y $K_c=2 \cdot 10^{-5}$

5 Relación entre la K_p y la temperatura

Recordatorio previo: Sabemos que el calor desprendido o absorbido por una reacción química realizada a presión constante se conoce como **variación de entalpía de reacción**, ΔH (ΔH° si la reacción se realiza en condiciones estándar, 25°C y 1 atm). **Si una reacción desprende calor la reacción se denomina exotérmica y ΔH será negativo**, según el criterio de signos de la IUPAC, según el cual es negativo cualquier magnitud extensiva que "sale" del sistema y **si la reacción absorbe calor** (bien hay que calentarla para que se produzca o bien absorbe calor del medio, enfriando el recipiente de reacción) **diremos que es endotérmica y su ΔH será positivo**. También debemos recordar que, si una reacción está escrita en un sentido y en ese sentido su ΔH tiene un valor determinado, **la reacción escrita en sentido contrario tendrá como ΔH la anterior cambiada de signo**. Así, si escribimos:



Esa variación de entalpía será en el **sentido directo** de la reacción. Si la reacción fuese hacia la izquierda su ΔH será +46 kJ/mol. Es decir, **si la reacción es, como en nuestro caso, exotérmica en sentido directo será endotérmica en sentido inverso**.

Ya hemos insistido en que el valor de la constante de equilibrio sólo depende de la temperatura, no de las condiciones iniciales. La ecuación que nos indica como varía la K_p con la temperatura se conoce con el nombre de **ecuación de Van't Hoff** (fue propuesta por primera vez por el químico neerlandés Jacobus Henricus Van 't Hoff (1852-1911) en 1884) y nos permite conocer **la K_p de una reacción a una temperatura si conocemos para esa misma reacción la K_p a otra temperatura y la entalpía estándar de la reacción ΔH°** .

$$\ln K_{p1} - \ln K_{p2} = \ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Siendo K_{p1} y K_{p2} las constantes de equilibrio a las temperaturas absolutas T_1 y T_2 , ΔH° la variación de entalpía estándar de la reacción y R la constante de los gases ($8,31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Un ejemplo:



41.- Sabiendo que la K_p a 25 °C para la formación del amoníaco: $\text{N}_2 (\text{g}) + 3\text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$, vale $6,8 \cdot 10^5$, calcula el valor de la nueva constante de equilibrio para una temperatura de 450 °C sabiendo que ΔH para ese proceso vale -92 kJ. Dato: $R = 8,31 \text{ J/mol K}$. *ojo a los kJ y los J y ojo también al dato de -92 kJ/mol, que es $2 \cdot (-46) \text{ kJ/mol}$.*

S: $2,23 \cdot 10^{-4}$. Ha disminuido enormemente

Ya hemos visto con el ejercicio anterior que, al calentar una reacción exotérmica, como es la de formación del amoníaco, disminuye su K_p , lo que implica que habrá, en el equilibrio, menos producto (NH_3) y más reactivo (H_2 y N_2). La reacción se ha desplazado hacia la izquierda, y hacia ese lado la reacción es endotérmica. Si enfriamos (si pasamos de los 450° a los 25° originales) la reacción recupera su K_p y se desliza hacia la derecha, hacia el lado exotérmico. Esto será general.

Como regla podemos recordar que **"al calentar una reacción en equilibrio se desplaza hacia el lado endotérmico (hacia el lado que absorbe calor) buscando de nuevo su equilibrio"**. Es evidente que la conclusión hubiese sido la contraria si disminuimos la temperatura. En este caso, **al enfriar el sistema el equilibrio se desplazaría hacia el lado exotérmico, hacia el lado que produce calor**. Luego estudiaremos una regla muy sencilla para recordar todo lo anterior, el principio de Le Chatelier.

Aunque lo hemos hecho con la reacción de formación del NH_3 , el razonamiento es totalmente general. Si suponemos que **calentamos un recipiente de reacción, elevamos su temperatura**. Por tanto, $T_2 > T_1$, $\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1}$ y la resta $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$ será negativa. El segundo término de la ecuación de Van't Hoff será negativo o positivo según el signo de la entalpía ΔH :

- Si la reacción es **endotérmica** ($\Delta H > 0$) el segundo término de la ecuación será negativo, por lo que $K_{p1} < K_{p2}$, **la constante K_p aumenta**. Eso significa que se formará en el equilibrio más cantidad de producto a costa de disminuir los reactivos (por eso aumenta el cociente K_p). En resumen, cuando **calentamos en una reacción endotérmica la reacción se desplaza hacia la formación de productos** (hacia la derecha), **hacia el lado donde se absorbe el calor que estamos aportando (lado endotérmico)**.
- Si la reacción es **exotérmica** ($\Delta H < 0$) el segundo término de la ecuación será positivo, es decir, $K_{p1} > K_{p2}$, o sea, disminuye K_p , lo que implica que disminuye la cantidad de producto y aumenta la de reactivos (por eso disminuye el cociente K_p). En resumen, cuando **calentamos en una reacción exotérmica** el equilibrio se desplaza hacia la formación de reactivos (hacia la izquierda), hacia el lado donde se absorbe el calor que estamos aportando (al ser exotérmica, en sentido inverso será endotérmica).

Confirmamos el resultado obtenido con el NH_3 . Veamos ahora una sencilla regla para recordarlo.

6 Factores que modifican el equilibrio. Principio de Le Chatelier

Si en una reacción química en equilibrio se modifican la **presión, la temperatura o la concentración de uno o varios de los reactivos o productos**, la reacción evolucionará en uno u otro sentido hasta alcanzar un **nuevo estado de equilibrio**. Esto se utiliza habitualmente para **aumentar el rendimiento** de un proceso químico deseado o, por el contrario, disminuirlo si es una reacción indeseable (que interfiere o lentifica la reacción que nos interesa).

La influencia de los tres factores señalados anteriormente se puede predecir de una manera cualitativa por el Principio de Le Chatelier, enunciado por el químico francés Henri Louis Le Chatelier en 1888, que dice lo siguiente:

Si en un sistema en equilibrio se modifica alguno de los factores que influyen en el mismo (temperatura, presión o concentración), el sistema evoluciona de forma que se desplaza en el sentido que tienda a contrarrestar dicha variación.

Veremos cómo se aplica este principio a una reacción típica de ejemplo, la síntesis del amoníaco⁶. Dicho proceso industrial se denomina **proceso de Haber-Bosch** y tiene una enorme importancia industrial (es la fuente de nitrógeno de la industria). La formación del amoníaco **es un claro ejemplo del compromiso cinética-equilibrio**. La reacción es:



El nitrógeno se obtiene por destilación fraccionada del aire líquido y el hidrógeno haciendo reaccionar metano (principal componente del gas natural) con vapor de agua, lo que produce CO_2 e Hidrógeno ($\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$).

6.1 Efecto de la temperatura

Es **la única variable que, además de influir en el equilibrio, modifica el valor de su constante**. Si una vez alcanzado el equilibrio se aumenta la temperatura, el sistema, siguiendo el Principio de Le Chatelier, se opone a ese aumento de energía calorífica desplazándose en el sentido que absorba calor, es decir, hacia el sentido que marca la reacción endotérmica.

⁶ La elección no es al azar, ya que el estudio de esta reacción es uno de los estándares evaluables de la EBAU.

En nuestro caso, si T aumenta la reacción se desplazará en el sentido donde absorbe el aumento de temperatura, el sentido endotérmico, hacia la izquierda. Por tanto, nos interesaría para fabricar amoníaco hacerlo a baja temperatura, pero hay un problema cinético: **a baja temperatura la reacción es muy lenta**. A 25°C y presión atmosférica la constante de equilibrio K_p vale $6,8 \cdot 10^5$ y favorece la producción de NH_3 , pero la velocidad de reacción es casi nula. A 450°C K_p vale $7,8 \cdot 10^{-5}$, muy pequeña, pero esa temperatura es la empleada para hacerlo ya que la velocidad de reacción (usando como catalizadores⁷ el K_2O , Fe^{3+} y Al_2O_3) es apreciable.

6.2 Efecto de la concentración o la presión parcial de un componente

Estudiamos ahora qué **le ocurre al equilibrio cuando alteramos, bien la concentración de las sustancias reaccionantes (reactivos o productos) o bien su presión parcial (si son gases)**. Es decir, queremos estudiar hacia donde se desplaza el equilibrio si añadimos N_2 o H_2 o añadimos NH_3 . Esos cambios pueden medirse como cambios en la concentración o, como son sustancias gaseosas, como cambios en la presión parcial de esa sustancia.

Lo primero que debe quedar claro es que en todos los casos anteriores **no cambiará al valor de la constante de equilibrio**, pero si cambia el valor de Q_c o Q_p y por tanto se rompe el equilibrio. Podemos estudiar cómo se va a restablecer de 2 formas, usando Q_c o usando el principio de Le Chatelier.

Usando Q_c : Si volvemos al equilibrio anterior:

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3}$$

En el equilibrio, $Q_c = K_c$. Una disminución del NH_3 , retirándolo a medida que se va obteniendo, hará que Q_c disminuya y para que pueda volver a ser igual a K_c es necesario que aumente, por lo que la reacción debe desplazarse en el sentido de disminuir los reactivos y aumentar el NH_3 , es decir, que el equilibrio se desplace hacia la derecha y se produzca más NH_3 . **En el proceso Haber se enfrían los gases al final del proceso y el amoníaco se licua, reciclando el resto de los gases para producir más amoníaco.**

Usando Le Chatelier: Si eliminamos parte del NH_3 , licuándolo, como veíamos antes, el sistema se desplaza hacia el lado en que neutraliza esa disminución de NH_3 y por tanto hacia la derecha, tratando de producir lo que estamos eliminando. La conclusión es evidentemente la misma.

6.3 Efecto de la presión total (o del volumen del recipiente).

La variación de presión total o el volumen del recipiente en un equilibrio químico entre gases influye solamente cuando en el mismo intervienen especies en estado gaseoso y hay variación en el número de moles ($\Delta n_{\text{gaseosos}} \neq 0$).

Hay una forma de cambiar la presión de un sistema en equilibrio sin cambiar su volumen, ni la concentración de reactivos o productos, mediante la adición de un gas inerte a la mezcla (un gas que no reaccione con ninguno de los presentes, típicamente He). En este caso podemos razonar, como en <https://goo.gl/qPeVX7>, **que como dicha especie no aparece en la reacción** $\text{A(g)} + \text{B(g)} \leftrightarrow \text{C(g)} + \text{D(g)}$ (o bien aparece en los reactivos e igual en los productos. Sería $\text{A(g)} + \text{B(g)} + \text{He(g)} \leftrightarrow \text{C(g)} + \text{D(g)} + \text{He(g)}$) no influye en el equilibrio.

Podemos predecir hacia donde se desplaza el equilibrio, como ante, usando Q_c o Q_p o Le Chatelier:

Le Chatelier: Antes de hacer el razonamiento debemos recordar que $p_T = n_T RT/V$ y que por tanto la presión total es proporcional al nº total de moles. Si **aumenta la presión** el sistema evolucionará intentando

⁷ http://es.wikipedia.org/wiki/Proceso_de_Haber

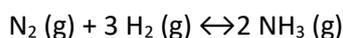
disminuirla y por tanto se desplazará hacia **el lado que tenga menos moles** (el de menores coeficientes estequiométricos), ya que desplazándose hacia ese lado disminuirá la presión y contrarrestará el aumento. Lo mismo puede conseguirse con una **disminución del volumen V total de la mezcla**, ya que entonces **el sistema aumentará de presión** y tratará de disminuirla y se desplazará **hacia donde exista menor número de moles gaseosos** (según la estequiometría de la reacción) ya que, al haber menor nº de moléculas habrá menor nº de moles y menor presión⁸.

42. (183-J15) Se introducen 100 g de PCl_5 en un recipiente cerrado de 5 L de capacidad en el que previamente se ha hecho el vacío. Cuando se calienta a $300\text{ }^\circ\text{C}$ se establece el siguiente equilibrio: $\text{PCl}_5(\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$. Calcule:
- Los valores de las constantes K_c y K_p si la presión total en el equilibrio es de 5 atmósferas. (1,5 puntos)
 - ¿Hacia dónde se desplazaría el equilibrio si aumentara la presión total por introducción de un gas inerte? (0,5 puntos)

S: $K_p=0,059$; $K_c=1,25 \cdot 10^{-3}$; No influye

Si se trata de un sistema heterogéneo, el efecto de estas magnitudes sobre el desplazamiento del equilibrio solo depende del Δn gaseosos o disueltos que se produzca.

En la reacción de formación del amoníaco, ¿cómo influirá un aumento de presión en el rendimiento de la misma?



Según el principio de Le Chatelier, al aumentar la presión total el equilibrio se desplazará hacia donde el número de moles sea menor para disminuirla. En nuestro caso hacia la derecha, pues en el término de la derecha hay dos moles, frente a los cuatro de la izquierda. **En el proceso Haber se emplean presiones de entre 150 y 300 atmósferas.**

Usando Q_c o Q_p : También podemos demostrar dicho desplazamiento escribiendo la expresión de Q_c :

$$Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{n_{\text{NH}_3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{n_{\text{N}_2}}{V}\right)\left(\frac{n_{\text{H}_2}}{V}\right)^3} = \frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2}n_{\text{H}_2}^3} \cdot V^2$$

Para tener equilibrio, $Q_c=K_c$ y como ésta última solo depende de la temperatura, es evidente que al aumentar la presión disminuye el volumen y, por tanto, para que Q_c sea igual que K_c debe aumentar en la misma proporción el término $\frac{n_{\text{NH}_3}^2}{n_{\text{N}_2}n_{\text{H}_2}^3}$, lo que se consigue incrementando el número de moles de NH_3 , así disminuye el número de moles de N_2 y de H_2 .

También podemos justificar el desplazamiento hacia la derecha al aumentar la presión total usando Q_p (debe ser igual a K_p) y escribiendo ésta en función de la presión total y las fracciones molares (Ley de Dalton, $p_i=p_{\text{Total}} \cdot X_i$). En este caso:

⁸ Podemos razonarlo también con un ejemplo para que veamos que, aunque la adición de ese gas aumenta la presión total, también disminuye la fracción molar de las especies reaccionantes, por lo que las presiones parciales de las sustancias reaccionantes, que son las que aparecen en la K_p , no cambian. *Ejemplo:* Si tenemos un sistema formado por 1 atm de H_2 y 2 atm de O_2 , $p_{\text{total}}=3$, $X(\text{H}_2)=1/3$ y $X(\text{O}_2)=2/3$. Si añado 2 atm de He, la $p_{\text{total}}=5$ atm y ahora las $X(\text{H}_2)=p(\text{H}_2)/p_T=1/5$ y $X(\text{O}_2)=2/5$, pero la $p(\text{H}_2)=1$ atm y $p(\text{O}_2)=2$ atm.

$$Q_P = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} = \frac{X_{NH_3}^2 \cdot p_{Total}^2}{X_{N_2} \cdot p_{Total} \cdot X_{H_2}^3 \cdot p_{Total}^3} = \frac{X_{NH_3}^2}{X_{N_2} \cdot X_{H_2}^3} \cdot \frac{1}{p_{Total}^2}$$

En esta ecuación vemos que si aumenta la presión total, como $Q_p=K_p$ al disminuir el término $\frac{1}{p_{Total}^2}$ el otro término del segundo miembro, $\frac{X_{NH_3}^2}{X_{N_2} \cdot X_{H_2}^3}$, debe aumentar, por lo que la reacción se desplazará hacia la derecha.

El término $\frac{X_{NH_3}^2}{X_{N_2} \cdot X_{H_2}^3}$ se denomina a veces K_x , pero debemos tener en cuenta que no es una verdadera constante de equilibrio. De hecho, acabamos de ver que cambia al cambiar la presión total, cosa que no les ocurre a las verdaderas constantes de equilibrio K_c o K_p (que sólo cambian con la temperatura).

6.4 Efecto de un catalizador

Un catalizador acelera por igual las reacciones directa e inversa, por lo que hace que el equilibrio **se alcance antes**, pero no modifica ni la constante de equilibrio ni la composición del sistema en el equilibrio.



EJERCICIOS

43. (322-J22) La reacción de fotosíntesis se describe mediante la siguiente ecuación química (no ajustada):
 $CO_2(g) + H_2O(l) \leftrightarrow C_6H_{12}O_6(s) + O_2(g) \Delta H > 0$

a. Prediga y justifique hacia dónde se desplazará el equilibrio si: (Hasta 1,2 puntos)

- Aumentamos la concentración de CO_2 a volumen y temperatura constantes.
- Aumentamos la presión total a temperatura constante.
- Disminuimos la temperatura a presión constante.

b. ¿Qué es un catalizador y cómo afectaría su presencia a esta reacción? (Hasta 0,8 puntos)

S: i) Hacia los productos. ii) No cambia. iii) Hacia los reactivos. <https://bit.ly/3Hfzv0s>

44. (343-J23) El monóxido de nitrógeno (NO) es un contaminante atmosférico capaz de descomponer las moléculas de ozono (O_3) en la atmósfera alta. En nuestro entorno, se genera, por ejemplo, a través del funcionamiento de los motores de combustión de los automóviles dado que se produce la reacción entre el oxígeno y el nitrógeno atmosférico. La constante de equilibrio K_c para la reacción $N_2(g) + O_2(g) \leftrightarrow 2NO(g)$ es $8,8 \cdot 10^{-4}$ a 2200 K. Si 2 moles de $N_2(g)$ y 1 mol de $O_2(g)$ se introducen en un recipiente de 2,00 litros y se calienta a 2200 K:

- Calcule los moles de cada una de las especies en el equilibrio. (Hasta 1,2 puntos)
- Identifique si la reacción es exotérmica o endotérmica sabiendo que la constante de equilibrio K_c es $8,8 \cdot 10^{-4}$ a 2200 K y es 10^{-30} a 25 °C. (Hasta 0,8 puntos).

S: 1,979, 0,979 y 0,042 moles, respectivamente. Endotérmica. <https://bit.ly/44vreTY>

45. (198-S15) Para la reacción: $N_2(g) + 3 H_2(g) \leftrightarrow 2 NH_3(g)$ a 720 °C se encontró que las concentraciones en el equilibrio son: $[N_2] = 0,683 M$; $[H_2] = 8,80 M$ y $[NH_3] = 1,05 M$. Si en esta situación se añade amoníaco hasta que su concentración sea 3,65 M:

- Prediga teóricamente hacia dónde se desplaza la reacción para alcanzar de nuevo el equilibrio. (1,0 puntos)
- Prediga cuantitativamente, mediante el cálculo del cociente de reacción y su comparación con la constante de equilibrio, hacia dónde se desplaza la reacción para alcanzar de nuevo el equilibrio. (1,0 puntos)

S: a. Le Chatelier. b. $K_c=2,37 \cdot 10^{-3}$ $Q_c=0,0286 > K_c$. Se desplaza hacia la izquierda. $x=0,6584 M$

46. (349-J23) En un recipiente de 2 L se introducen 92,4 g de CO_2 y 3,2 g de H_2 , y se calienta la mezcla a 1800 °C. Una vez alcanzado el siguiente equilibrio: $CO_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow CO(g) + H_2O(g)$ se analiza la mezcla, encontrándose que hay 0,9 moles de CO_2 .

- Calcule K_c y K_p a 1800 °C. (Hasta 1,5 puntos)
- Explique cómo afectaría al equilibrio una disminución del volumen del recipiente, a temperatura constante. (Hasta 0,5 puntos)

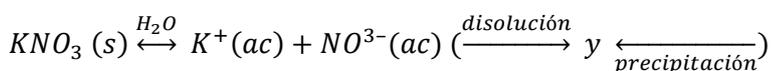
S: $K_p=K_c=4,21$. <https://bit.ly/44vreTY>

47. **(170-J14)** La descomposición del hidrogenocarbonato sódico tiene lugar según la reacción:
 $2 \text{NaHCO}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{s}) + \text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$; $\Delta H^\circ = 129 \text{ kJ}$. Conteste razonadamente:
 a. Si la presión no varía ¿favorece la descomposición un aumento de la temperatura? (0,5 puntos)
 b. ¿Favorece la descomposición un aumento de la presión? (0,5 puntos)
 c. ¿Favorece la descomposición la adición de más NaHCO_3 ? (0,5 puntos)
 d. ¿Favorece la descomposición la retirada de CO_2 y H_2O ? (0,5 puntos)
48. **(48-J09)** a. La reacción $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ transcurre a 150°C con una $K_c = 3,20$. ¿Cuál debe ser el volumen del reactor en la que se realiza la reacción para que estén en equilibrio 1 mol de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ con 2 moles de $\text{NO}_2 (\text{g})$? (1,0 punto)
 b. Responda, razonadamente, si la siguiente proposición es cierta o falsa: "Un cambio de presión en cualquier reacción química en equilibrio modifica siempre las concentraciones de los componentes" (1,0 punto)
S: 1,25 L; Falsa
49. **(222-J17)** Razone el efecto que tendría sobre la siguiente reacción en equilibrio, cada uno de los cambios que se indican: $\text{CO} (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{CH}_4 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$ $\Delta H^\circ = -115 \text{ kJ}$
 a. Disminución de la temperatura a presión constante. (0,5 puntos)
 b. Aumento de la presión total a temperatura constante. (0,5 puntos)
 c. Adición de hidrógeno. (0,5 puntos)
 d. Eliminación parcial de vapor de agua. (0,5 puntos)
S: Todas hacia la derecha
50. **(237-S17-Repetido 3-J07)** En un cilindro metálico cerrado, se tiene el siguiente proceso químico en equilibrio:
 $2 \text{A} (\text{g}) + \text{B} (\text{s}) \leftrightarrow 2 \text{C} (\text{s}) + 2 \text{D} (\text{g})$ $\Delta H^\circ < 0 \text{ kJ/mol}$.
 Justifique de un modo razonado el sentido hacia donde se desplazará el equilibrio si:
 a. Se duplica la presión en el sistema. (0,6 puntos)
 b. Se reduce a la mitad la cantidad de las especies B y C. (0,7 puntos)
 c. Se incrementa la temperatura. (0,7 puntos)
S: a) no influye; b) no influye; c) hacia la izquierda
51. **(71-JE10)** Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
 a) En la reacción exotérmica $2 \text{A} (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{B} (\text{g}) + \text{C} (\text{g})$, indique cuatro formas de aumentar la concentración de C en el equilibrio. (1,2 puntos).
 b) Indique los valores posibles de los números cuánticos n, l, m y s para un electrón situado en un orbital 4f. (0,8 puntos).
52. **(58-S09)** Para el equilibrio: $2 \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2 \text{SO}_2(\text{g})$ $\Delta H = -1036 \text{ kJ}$. Predecir hacia donde se desplazará el equilibrio si:
 a. Aumentamos el volumen del recipiente a temperatura constante. (0,4 puntos)
 b. Extraemos $\text{SO}_2(\text{g})$. (0,4 puntos)
 c. Aumentamos la temperatura. (0,4 puntos)
 d. Absorbemos el vapor de agua. (0,4 puntos)
 e. Añadimos 10 moles de helio. (0,4 puntos)
S: I; D; I; D; No se desplaza
- 53.- **(Madrid-Modelo15)** Para la reacción de descomposición térmica del etano: $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$, la constante de equilibrio K_c , a 900 K , tiene un valor de $7,0 \times 10^{-4}$. Se introduce etano en un reactor y una vez alcanzado el equilibrio la presión en el interior del mismo es $2,0 \text{ atm}$.
 a) Calcule el grado de disociación y las presiones parciales de cada uno de los componentes en el equilibrio.
 b) Explique razonadamente como afectara al grado de disociación un aumento de la presión y demuestre si su predicción es acertada realizando los cálculos oportunos cuando la presión duplica su valor.
S: 0,159; 0,2746 atm y 1,4524 atm. Al aumentar p se desplaza hacia izquierda, α disminuye
54. **(130-J12)** El tricloruro de fósforo reacciona con cloro para dar pentacloruro de fósforo según la siguiente reacción: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2 (\text{g}) \leftrightarrow \text{PCl}_5(\text{g})$ $\Delta H^\circ = -88 \text{ kJ/mol}$.
 Una vez alcanzado el equilibrio químico, explique cómo se modificará el mismo si:
 a) Se aumenta la temperatura. (0,5 puntos)
 b) Se disminuye la presión total. (0,5 puntos)

- c) Se añade gas cloro. (0,5 puntos)
 d) Se introduce un catalizador adecuado. (0,5 puntos)
55. (137-S12) Para el proceso de equilibrio: $2 \text{SO}_2 (\text{g}) + \text{O}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{SO}_3 (\text{g})$; $\Delta H < 0$; explique razonadamente:
 a) ¿Hacia qué lado se desplazará el equilibrio cuando se aumente la temperatura? (0,5 puntos)
 b) ¿Hacia qué lado se desplazará el equilibrio cuando se disminuya la presión total? (0,5 puntos)
 c) ¿Cómo afectará a la cantidad de producto obtenido la presencia de un catalizador? (0,5 puntos)
 d) ¿Cómo afectará a la cantidad de producto obtenido la adición de oxígeno? (0,5 puntos)
56. (157-S13) En un matraz vacío se introducen igual número de moles de H_2 y N_2 , que reaccionan según la ecuación: $\text{N}_2 (\text{g}) + 3 \text{H}_2 (\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{g})$. Justifique si, una vez alcanzado el equilibrio, las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
 a. Hay doble número de moles de amoníaco de los que había inicialmente de N_2 . (0,7 puntos)
 b. La presión parcial de nitrógeno será mayor que la presión parcial de hidrógeno. (0,7 puntos)
 c. La presión total será igual a la presión de amoníaco elevada al cuadrado. (0,6 puntos)
- 57.- (Madrid-J15) Para llevar a cabo la siguiente reacción de descomposición en fase gaseosa, $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2 \text{NO}_2$, se introduce en un reactor 1 mol de N_2O_4 , alcanzándose el equilibrio de la reacción a 45 °C y 2 atm.
 a) Determine el valor de K_p para esta reacción sabiendo que $K_c = 0,67$.
 b) Calcule las fracciones molares en el equilibrio.
 c) Justifique si la presión total debería aumentar o disminuir para que la mezcla en el equilibrio fuera equimolar.
S: $X(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,099$; $X(\text{NO}_2) = 0,901$; Aumentar la presión (Le Chatelier)
- 58.- (Madrid-J15) En un recipiente cerrado de 10 L, que se encuentra a 305 K, se introducen 0,5 mol de N_2O_4 (g). Este gas se descompone parcialmente según la reacción $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$, cuya constante de equilibrio K_p es 0,25 a dicha temperatura.
 a) Calcule el valor de la constante de equilibrio K_c .
 b) Determine las fracciones molares de los componentes de la mezcla en el equilibrio.
 c) Calcule la presión total en el recipiente cuando se ha alcanzado el equilibrio.
S: 1/3 y 2/3. 1,5 atm

7 Equilibrios heterogéneos sólido-líquido. Equilibrio disolución-precipitación.

A continuación, vamos a estudiar un **equilibrio heterogéneo muy particular** que ocurre muchas veces en química cuando disolvemos una sustancia en un disolvente o se produce un precipitado al combinar 2 disoluciones. **Ambas reacciones, la disolución y la precipitación**, son procesos inversos el uno del otro. Así, cuando disolvemos $\text{KNO}_3(\text{s})$ en el agua (mejor si es agua caliente, por lo que veremos ahora) la reacción es:



La contraria, la precipitación, la podemos encontrar si enfriamos la disolución anterior (el KNO_3 varía su solubilidad de 140 g en cada 100 de agua a 70°C a unos 40 g/100 g de agua a unos 40°C. Al enfriar la disolución baja la solubilidad y el sobrante precipita. <http://goo.gl/VaIUQ4>). También podemos ver precipitación cuando unimos 2 disoluciones y se forma una sustancia insoluble (al unir una disolución de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ con otra de KI se forma un precipitado de PbI_2 . Puede verse en <https://youtu.be/16eDf6bj7Uw>).

7.1 Revisión de conceptos clásicos sobre disoluciones:

Vamos a hacer una revisión de algunos conceptos que ya se han estudiado en cursos anteriores, pero que conviene tener muy en cuenta en el presente tema.

Disolución, soluto y disolvente

Una disolución es un sistema material que es una mezcla homogénea de 2 o más componentes. Los componentes de la disolución que existen en menor proporción se denominan **solutos** y el que interviene en mayor proporción **disolvente**. En las disoluciones en las que está presente el agua se le suele asignar a ella el papel de disolvente, aunque no sea el mayoritario (la disolución comercial de ácido sulfúrico, de concentración 96% en masa, contiene 4 g de agua y 96 de H_2SO_4 por cada 100 g de disolución, que evidentemente será nuestro soluto, a pesar de ser el mayoritario). La **concentración** de una disolución es el cociente entre la cantidad disuelta de soluto (en gramos/moles) y la cantidad de disolución formada (en litros).

Disolución saturada, solubilidad

Al ir añadiendo un compuesto iónico a una cierta cantidad de agua se disuelve, pero llega un momento en el que el agua ya no puede seguir disolviendo más cantidad de soluto y todo lo que se agregue de soluto precipita en el fondo del vaso. Se dice que la disolución está **saturada**, pues no admite más cantidad de soluto⁹.

Entre el sólido precipitado en el fondo del vaso y los iones presentes en la disolución se establece, como hemos visto, un equilibrio disolución-precipitación que, como tal, tiene un carácter dinámico.

COMPUESTO IÓNICO (SÓLIDO) \leftrightarrow IONES (DISOLUCIÓN ACUOSA)

Se entiende por **solubilidad** la concentración de soluto presente en la disolución **saturada**. Es por tanto la máxima cantidad que puede existir de soluto disuelto en un volumen determinado de disolución, a una temperatura dada.

Por ejemplo, la sal, el NaCl (s) tiene una solubilidad en agua, a 0°C , de 37,5 g por cada 100 mL de H_2O (es importante indicar volumen de disolvente o disolución y temperatura, pues esos 2 factores influyen en la solubilidad).

Este curso emplearemos preferiblemente la **solubilidad molar, s** , que será el **nº de moles de soluto disuelto en 1 L de disolución saturada de ese soluto, a una temperatura dada (la concentración de una disolución saturada)**.

Compuestos iónicos solubles e insolubles:

Todos los compuestos iónicos se disuelven en el agua, pero no existen sustancias iónicas solubles en cualquier proporción, ya que en todos los casos llegará un momento en el que se alcanzará la saturación; tampoco existen sustancias iónicas que sean totalmente insolubles en agua, pues algo, aunque sea muy poco, se disolverá. No obstante, teniendo en cuenta lo anterior, se dice (de forma más o menos arbitraria) que son:

- Compuestos iónicos **solubles** aquellos que tienen una solubilidad $s \geq 10^{-2} \text{ M}$ (0,01 M). En este tipo de compuestos **no haremos balances de equilibrio y en general supondremos que todo el reactivo se disuelve** (reacción irreversible, \rightarrow)
- Compuestos iónicos **poco solubles** los que tienen una solubilidad s , tal que $10^{-5} \text{ M} \leq s \leq 10^{-2} \text{ M}$

⁹ Una disolución puede estar insaturada (si no se ha llegado a la saturación) o incluso sobresaturada (esto parece imposible, pero si la preparamos en caliente admitirá, generalmente, más soluto a esa temperatura y si dejamos luego enfriar lentamente, durante un tiempo la disolución contendrá más soluto de la cantidad máxima posible, que precipitará abruptamente cuando una impureza entre en la disolución o introduzcamos cualquier objeto, como una varilla de vidrio.

- Compuestos iónicos **insolubles** los que tienen una solubilidad $s \leq 10^{-5}$ M. En estos dos últimos tipos de compuestos y en especial en los últimos haremos un tratamiento de equilibrio.

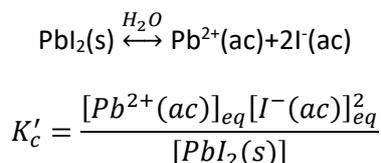
La solubilidad de los compuestos en agua se puede resumir en la siguiente tabla (<http://goo.gl/VxeLI1>):

	REGLAS DE LA SOLUBILIDAD	EXCEPCIÓN
SOLUBLES	Los nitratos y acetatos son solubles	El acetato de plata es insoluble.
	Los compuestos de metales alcalinos son solubles y también los de amonio.	No hay.
	Yoduros, cloruros y bromuros son solubles	Los de Ag, Pb y Hg son insolubles.
	Los sulfatos son solubles	Los de Sr, Ba, Pb y Hg son insolubles y Ca y Ag poco solubles.
INSOLUBLES	Sulfitos SO_3^{2-} y carbonatos CO_3^{2-} son insolubles	Los alcalinos y los de amonio son solubles.
	Los sulfuros S^{2-} son insolubles	Los alcalinos y los de amonio son solubles.
	Los fosfatos PO_4^{3-} son insolubles	Los alcalinos y los de amonio son solubles.
	Los cromatos CrO_4^{2-} son insolubles	Los alcalinos y los de Ca (poco), Sr y Ba.
	Los hidróxidos OH^- y óxidos son insolubles	Los alcalinos y los de Ca, Sr y Ba.

Aunque en general nos darán la pista de que un compuesto es insoluble (dándonos el dato de la K_{ps} , la constante de equilibrio), es conveniente aprenderse los compuestos insolubles para poder predecir precipitados. Puedes ver una tabla de solubilidades en colores aquí: <https://bit.ly/2LUqdln>

7.2 Producto de solubilidad.

Supongamos que disolvemos una sal insoluble, como por ejemplo, el PbI_2 . La reacción se escribiría:



Como la **concentración de la sal sin disolver no cambia en el proceso de disolución**¹⁰ decimos que: $K'_c [\text{PbI}_2] = K_c$ y por tanto, la expresión anterior toma la siguiente forma:

$$K_c = [\text{Pb}^{2+}(\text{ac})]_{\text{eq}} [\text{I}^{-}(\text{ac})]_{\text{eq}}^2$$

A la constante K_c en este tipo de equilibrios de disolución/precipitación se la denomina producto de solubilidad de la sal y se la suele representar por K_{ps} o K_s . Como decíamos es una constante de equilibrio heterogéneo y por tanto no aparecen las sustancias puras sólidas o líquidas, sólo aparecen las concentraciones de los iones elevados a sus coeficientes estequiométricos.

El producto de solubilidad tiene en nuestros ejercicios 2 tipos fundamentales de uso:

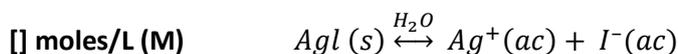
¹⁰ Como ya vimos al tratar los equilibrios heterogéneos, y este es uno de ellos, la concentración del compuesto puro en estado sólido o líquido es constante, ya que su concentración será en todo momento:

$$[\text{]} = \frac{n^{\circ} \text{ moles}}{\text{Volumen}} = \frac{n}{V} = \frac{\text{masa}}{\text{Masa molar} \cdot V} = \frac{\frac{m}{M_m}}{V} = \frac{m}{M_m V} = \frac{1}{M_m} \cdot \frac{m}{V} = \frac{1}{M_m} \cdot d = \frac{d}{M_m}$$

Y como ni la densidad ni la masa molar de la sustancia cambia su concentración será constante. En el caso del PbI_2 su $M_m=461,01$ g/mol y la densidad $6,16$ g/cm³ su concentración será $0,013362$ mol/cm³ o $13,36$ mol/L, sea cual sea la cantidad de PbI_2 sin disolver o precipitar.

7.2.1 Problemas de disolución:

Son el tipo de problemas en los que nos pedirán la solubilidad de una sustancia conocida su K_{PS} o bien hallar su K_{PS} conocida su solubilidad. Este tipo de ejercicios requieren que hagamos para este equilibrio (será una sustancia poco soluble o insoluble) la tabla de balance de siempre, sin tener en cuenta el sólido sin disolver que no aparece en la constante. Así, si disolvemos AgI al agua, de tal forma que la concentración inicial, c_0 , sea mayor que su solubilidad (s), parte de la sal, concretamente s , se disolverá, y el resto, $c_0 - s$, quedará sin disolver, en equilibrio. Podemos hacer nuestra característica tabla para estudiar el equilibrio:



Inicial			c_0		-	-
balance			$-s$		s	s
equilibrio		$c_0 - s = c_0$ (cte)	s	s		

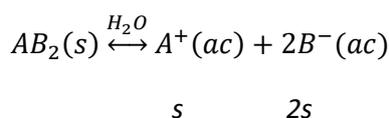
Con la tabla anterior (es mejor no escribir la primera columna, pues no aparece en K_{PS} y nos puede confundir) y recordando que el producto de solubilidad K_S sólo aparecen las concentraciones de los iones disueltos, elevados a sus coeficientes estequiométricos, podemos escribir:

$$K_{PS} = [Ag^+(ac)]_{eq}[I^-(ac)]_{eq} = s \cdot s = s^2.$$

Para la sal AgI, la relación entre K_{PS} y s (**molar**) es $K_{PS}=s^2$. Vuelvo a recalcar que la solubilidad s de la expresión anterior es la **solubilidad molar**, que es la **solubilidad expresada en moles/L**. En ocasiones nos pedirán o dispondremos de la solubilidad en otras unidades muy habituales, como mg de soluto en 100 mL de disolución. Podremos convertir de una a otra con los factores adecuados, pero debemos recordar que en la expresión anterior y en todas las que siguen que relacionan K_S con s , la s es solubilidad molar.

Otras sales:

- **Sal de tipo AB_2 (ej: $ZnCl_2$)**



La constante de equilibrio tiene la expresión:

$$K_{PS} = [A^+]_{eq}[B^-]_{eq}^2 = s \cdot 4s^2 = 4s^3; s = \sqrt[3]{\frac{K_{PS}}{4}}$$



EJERCICIOS

- 59.- (MGA15) Escribe la relación que existirá entre la solubilidad y el producto de solubilidad en los siguientes compuestos: hidróxido de aluminio, carbonato de cinc y sulfuro de plata.
60. (233-S17) Sabiendo que la K_{PS} del cromato de plata (Ag_2CrO_4) es $1,1 \cdot 10^{-12}$ a 25 °C, calcule la cantidad máxima de dicha sal que se podría disolver en 250 mL de agua a dicha temperatura. Justifique cualquier suposición realizada. (2,0 puntos)
- S: 5,39 mg de Ag_2CrO_4 . Hemos supuesto que 250 mL agua dan lugar a 250 mL de disolución**
61. (62-J10) Responda razonadamente a las siguientes cuestiones:
- a) Escriba la configuración electrónica de las siguientes especies; H, He⁺, Li²⁺, F, Na, Se, Cs y I. (0,8 puntos).

b) A 25 °C la solubilidad del bromuro de plata es $5,74 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calcule el producto de solubilidad de dicha sal a esa temperatura. (1,2 puntos).

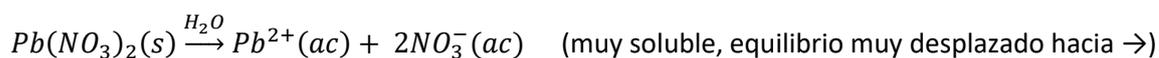
$$S: K_s = 3,295 \cdot 10^{-13}$$

62. (119-S11) La constante del producto de solubilidad del hidróxido de cobre (II) a 25 °C es $2,1 \cdot 10^{-20}$. Determine la solubilidad del compuesto en agua y exprese el resultado en g/L. (2,0 puntos)

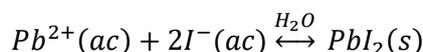
$$S: s = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

7.2.2 Problemas de precipitación:

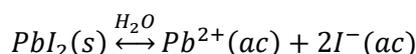
Supón que preparamos dos disoluciones, una de nitrato de plomo y otra de yoduro potásico (ambas sales son bastante solubles¹¹). Dichas disoluciones se podrían representar;



Cuando las mezclamos observamos que aparece un precipitado, de color amarillo intenso, de yoduro de plomo (II), muy insoluble en frío, que se produce al instante¹²



Aunque éste sea el proceso que nosotros vamos a estudiar, el que vemos que ocurre, la K que conocemos de esta sustancia insoluble, el PbI_2 (por eso precipita, por su insolubilidad. El KNO_3 que también se puede formar en la mezcla es muy soluble) es la K_{PS} , en la que los iones disueltos son los productos y el compuesto insoluble el soluto. Por tanto, aunque la reacción que ocurre es la anterior, la que debemos escribir es la que indica K_{PS} :



Como en cualquier equilibrio, podemos usar la variable Q_c (cociente de reacción) para poder predecir hacia donde se desplaza el equilibrio. $Q_s = [\text{Pb}^{2+}(\text{ac})][\text{I}^-(\text{ac})]^2$

- Si $Q_s = K_{\text{PS}}$. Estamos en el equilibrio: Tenemos una disolución saturada y no habrá precipitado si no hay cambios en la temperatura.
- Si $Q_s < K_{\text{PS}}$ tampoco habrá precipitado, porque hay menos iones que los que admite una disolución saturada (de hecho, es insaturada) y no se alcanzará el equilibrio, pues no hay sólido que puede aumentar la concentración de iones. Es un desequilibrio sin posibilidad de ser corregido.
- Si $Q_s > K_{\text{PS}}$ el equilibrio se desplazará hacia la desaparición de los iones, hacia la izquierda, hacia la precipitación. (sería, durante unos instantes, una disolución sobresaturada). En este caso se producirá precipitado de PbI_2 hasta que se cumpla que $Q_s = K_{\text{PS}} = [\text{Pb}^{2+}(\text{ac})]_{\text{eq}} [\text{I}^-(\text{ac})]_{\text{eq}}^2$.

Si el sólido que precipita/disuelve tuviera otra fórmula, el producto de solubilidad K_s se expresaría, siguiendo la LAM del equilibrio, como, por ejemplo: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$

¹¹ Para calibrar si una sustancia es insoluble o soluble se puede ver a partir del valor de s (como comentábamos antes) o del valor de K_{PS} . Si de un compuesto no te dan ni su solubilidad ni su K_{PS} puedes suponer que es muy soluble (equilibrio totalmente desplazado hacia la derecha)

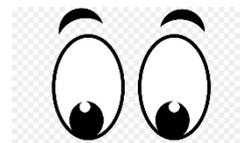
¹² Esta práctica se hace en el laboratorio de 4º. Si calentamos la disolución con el precipitado se disuelve gran parte de él y al enfriar lentamente se forma unos cristales amarillos de PbI_2 , la denominada "lluvia de oro".

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2_{\text{eq}} [\text{CrO}_4^{2-}]_{\text{eq}}$$

En resumen, siempre escribiremos la reacción de disolución tanto para estudiar el proceso de disolución (empezamos con concentraciones iniciales de reactivos) como el proceso de precipitación (empezamos con concentraciones iniciales de productos), ya que la constante de equilibrio que conoceremos será la de disolución.

IMPORTANTE

Una última nota para este último tipo de problemas en los que hay **MEZCLA DE DISOLUCIONES**: Al mezclar las disoluciones habrá un **cambio de volumen** (supondremos que son aditivos, o sea, que el volumen total de la mezcla es la suma de las cantidades mezcladas) y por tanto habrá que **recalcular las nuevas concentraciones de iones**.


EJERCICIOS

- 63.- (MGE16) El producto de solubilidad del cloruro de plata (AgCl) vale $1,7 \cdot 10^{-10}$ a 25 °C. Calcula si se formará precipitado cuando añadamos, a 1,00 L de disolución 0,01 M de AgNO₃, 100 mL de una disolución 1,00 M de NaCl. **S: como $Q_s = 8,3 \cdot 10^{-4} > 1,7 \cdot 10^{-10}$ precipitará**
64. (357-S23) El fluoruro de bario (BaF₂) es una sal poco soluble cuyo valor del producto de solubilidad a 25 °C es $K_{ps} = 1,7 \cdot 10^{-6}$.
- Calcule la solubilidad en agua de ese compuesto, expresada en mol/L. (Hasta 0,6 puntos)
 - ¿Cuántos gramos de NaF(s) se deben añadir a 100 mL de disolución 0,005 M de nitrato de bario (Ba(NO₃)₂) para iniciar la precipitación de fluoruro de bario? Considere que no hay variación de volumen. (Hasta 0,8 puntos)
 - Justifique cualitativamente cómo afectará a la solubilidad de ese compuesto la adición de una disolución de cloruro de bario (BaCl₂). (Hasta 0,6 puntos)
- S: 0,0075 M, 0,077 g de NaF, disminuye. <https://bit.ly/44X2xQw>**
65. (348-J23) Se mezclan 0,200 L de disolución de nitrato de aluminio, Al(NO₃)₃ 0,100 M con 0,100 L de disolución de hidróxido de sodio, NaOH, 0,400 M. Considerando los volúmenes aditivos.
- Justifique numéricamente si se produce la precipitación del hidróxido de aluminio (Al(OH)₃). (Hasta 1,5 puntos)
 - Explique cómo se podrá disolver un precipitado de hidróxido de aluminio. (Hasta 0,5 puntos)
- DATO: K_{ps} hidróxido de aluminio = $3,00 \cdot 10^{-34}$
- S: Precipita. Añadiendo un ácido. <https://bit.ly/44vreTY>**
66. (293-S20) Tenemos 10 mL de Pb(NO₃)₂ de concentración 0,022 M.
- Suponiendo que los volúmenes son aditivos, ¿se formará precipitado de PbI₂ si los mezclamos con 20 mL de KI 0,033 M? (Hasta 1,0 puntos)
 - ¿Cuántos gramos de KI se podrían añadir a esos 10 mL sin que se forme precipitado? Suponga que la adición de esos gramos no modifica el volumen final de la mezcla. (Hasta 1,0 puntos) DATO: K_{ps} (PbI₂) = $1,0 \cdot 10^{-8}$
- S: si, precipita, $Q_s = 3,53 \cdot 10^{-6} > K_{ps}$; 1,11 mg**
67. (308-J21) El equilibrio de solubilidad del sulfuro de plomo es el siguiente: PbS (s) → Pb²⁺ (ac) + S²⁻ (ac). Justifique numéricamente las siguientes cuestiones:
- ¿Precipitará PbS cuando se mezclen 10^{-5} moles de Pb(NO₃)₂ con 10^{-5} moles de Na₂S en 10 litros de agua? (Hasta 1,0 puntos)
 - ¿Qué compuesto es más soluble en agua, el CuS o el PbS? (Hasta 1,0 puntos)
- Datos: K_{ps} (PbS) = $1,0 \cdot 10^{-29}$ K_{ps} (CuS) = $4,0 \cdot 10^{-38}$.
- S: Precipitará porque $Q > K_{ps}$; $s(\text{PbS}) = 3,16 \cdot 10^{-15}$ M; $s(\text{CuS}) = 2 \cdot 10^{-19}$ M.**
68. (278-S19) Una disolución saturada de bromato de plata (AgBrO₃) se prepara disolviendo 1,75 g de esta sal en agua hasta 250 mL.
- Calcule el K_{ps} del bromato de plata. (Hasta 0,6 puntos)
 - Indique, realizando los cálculos necesarios, qué sucederá si: i) Se añaden 1,5 g de bromato de sodio soluble. ii) Se añaden 1,5 g de bromato de plata sólido. (Hasta 1,4 puntos)
- S: $K_{ps} = 8,82 \cdot 10^{-3}$; i) $Q_s = 0,0021 > K_{ps}$, precipita. ii) Todo lo añadido precipita al estar saturada**

69. (173-S14) A 25 °C, el valor de la constante del producto de solubilidad del bromuro de plata es de $7,7 \cdot 10^{-13}$. a. Calcule la solubilidad del bromuro de plata en agua pura a esa temperatura, expresada en mg/L. (1,0 puntos).
b. Explique cómo afectaría a la solubilidad de la misma, la adición de bromuro de sodio sólido. (1,0 puntos)
70. (133-S12) Si a 25 °C el producto de solubilidad del ZnS es $1,1 \cdot 10^{-21}$, explique, razonando la respuesta, si las siguientes propuestas son verdaderas o falsas para una disolución acuosa de ZnS:
a) En el equilibrio, la concentración del ión Zn^{2+} será igual que la del ión S^{2-} si no existe ninguna otra sal disuelta. (0,5 puntos)
b) El número de moles de ZnS que puede haber disueltos en un litro de agua será, como máximo, $3,3 \cdot 10^{-11}$. (0,5 puntos)
c) Si se adicionan iones Zn^{2+} a la disolución, aumentará la solubilidad del ZnS. (0,5 puntos)
d) Si se aumenta la temperatura se disolverá mayor cantidad de ZnS. (0,5 puntos)

S: a) V; b) V; c) F; d) depende del signo de $\Delta H_{\text{disolución}}$, que suele ser >0 (endotérmica)

71. (160-S13) Conteste a las siguientes cuestiones:
a. Calcule los gramos de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , que se necesitan para preparar 100 mL de una disolución 0,01 M. Indique el material que utilizará y describa las operaciones a realizar en el laboratorio para preparar dicha disolución. (1,0 puntos)
b. Justifique si se producirá precipitado cuando se mezclan 80 cm³ de una disolución 0,01 M de sulfato de sodio, Na_2SO_4 , con 120 cm³ de otra disolución 0,02 M de nitrato de bario, $Ba(NO_3)_2$. Suponga que los volúmenes son aditivos. (1,0 puntos) Dato: $K_{ps} BaSO_4 = 1,1 \cdot 10^{-10}$

S: 0,142 g de Na_2SO_4 ; $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 4,8 \cdot 10^{-5} > K_{ps}$. Precipitará

Ahora vienen una sucesión de problemas que usan el concepto de pH que veremos en el próximo tema. Para realizarlos sólo debes saber, por ahora, unos pocos conceptos:

Concepto de pH

- Ácido: Sustancia que en disolución acuosa produce protones. Ejemplo: $HCl \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac)$
- Base: Sustancia que en disolución acuosa produce aniones hidróxido. Ejemplo: $NaOH \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + OH^-(ac)$
- El agua tiene su propio equilibrio de disociación: $H_2O \leftrightarrow H^+(ac) + OH^-(ac)$. Su constante de equilibrio, a 25°C, es 10^{-14} . O sea: $[H^+(ac)]_{eq}[OH^-(ac)]_{eq} = 10^{-14}$. En el agua pura ambas concentraciones son iguales y de valor 10^{-7} M. Un valor muy pequeño. Si añadimos un ácido al agua pura, $[H^+] > 10^{-7}$ M y por tanto $[OH^-] < 10^{-7}$. Si añadimos al agua pura una base, $[OH^-] > 10^{-7}$ M y por tanto $[H^+] < 10^{-7}$.

Concepto de pH

- Para indicar esas concentraciones tan pequeñas se suele indica mediante el llamado pH, que es el exponente de la potencia de 10 sin signo. O sea, se define pH como el menos logaritmo decimal de la concentración de protones en una disolución acuosa. que el pH se define como el menos logaritmo decimal de la concentración de H^+ en una disolución acuosa, $pH = -\log [H^+]$, por lo que $[H^+] = 10^{-pH}$. El pH del agua pura es 7, el de una disolución ácida <7 y el de una base >7 .
- También se define el pOH de la misma manera como $pOH = -\log [OH^-]$, por lo que $[OH^-] = 10^{-pOH}$.
- Como $[H^+(ac)]_{eq}[OH^-(ac)]_{eq} = 10^{-14}$. Si aplicamos logaritmos a esa expresión y multiplicamos ambos miembros de la igualdad por -1 llegaremos a $-\log [H^+] - \log [OH^-] = -14$, o sea que $pH + pOH = 14$.
- Con estas expresiones podremos calcular la concentración de esos 2 iones tan importantes en disoluciones acuosas.

72. (76-JE10) El producto de solubilidad del hidróxido de hierro(II) es $1,6 \cdot 10^{-14}$. Calcule:
a) La solubilidad molar del hidróxido de hierro(II) en agua. (1,0 puntos).
b) El pH de una disolución saturada de esta sal. (1,0 puntos).
S: a) $s = 1,59 \cdot 10^{-5}$; b) pH = 9,5.
73. (82-S10) La solubilidad del $Cr(OH)_3$ es 0,13 mg/100 mL:
a. Determine la constante de solubilidad K_s del hidróxido de cromo. (1,0 puntos).
b. Se tiene una disolución de $CrCl_3$ de concentración 10^{-2} M y se añade NaOH sólido hasta que el pH es igual a 6,5. Calcule si precipitará $Cr(OH)_3$ suponiendo que el volumen de la disolución permanece constante. (1,0 puntos).
S: a) $K_s = 6,85 \cdot 10^{-19}$; b) No hay precipitado.
74. (97-SE10) El producto de solubilidad del hidróxido de plomo, $Pb(OH)_2$ es igual a $2,5 \cdot 10^{-13}$. Calcule:
a. La solubilidad del hidróxido de plomo, expresada en g/L. (1,0 puntos).
b. El pH de la disolución saturada. (1,0 puntos).
S: a) $S = 9,57 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; b) pH = 9,6.

75. (127-J12) Para una disolución saturada de hidróxido de cinc, calcule:
 a) El pH de dicha disolución saturada. (1,0 puntos)
 b) La solubilidad en g/L de dicho hidróxido. (1,0 puntos)
 Datos: $K_s [\text{Zn}(\text{OH})_2] = 1,8 \cdot 10^{-14}$
S: a) pH = 9,52; b) $1,64 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
76. (109-J11) Un residuo industrial que contiene una concentración de Cd^{2+} de 1,1 mg/L se vierte en un depósito, con objeto de eliminar parte del Cd^{2+} precipitándolo con un hidróxido, en forma de $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Calcule:
 a) El pH necesario para iniciar la precipitación. (1,2 puntos)
 b) La concentración de Cd^{2+} , en mg/L, cuando el pH es igual a 12. (0,8 puntos)
 Datos: $K_s \text{Cd}(\text{OH})_2 = 1,2 \cdot 10^{-14}$
S: a) pH $\geq 9,544$; b) $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
77. (149-J13) La constante del producto de solubilidad del hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es $K_s = 1,5 \cdot 10^{-11}$. Calcule:
 a) La solubilidad del hidróxido de magnesio. (0,8 puntos)
 b) El pH de una disolución saturada de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. (0,6 puntos)
 c) La concentración máxima de Mg^{2+} en una disolución de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, si el pH es igual a 9. (0,6 puntos)
S: a) $S = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; b) pH = 10,5; c) $[\text{Mg}^{2+}] = 0,15 \text{ M}$.
78. (199-S15) La constante del producto de solubilidad del $\text{Cu}(\text{OH})_2$, a 25 °C, tiene un valor de $2,20 \cdot 10^{-20}$.
 a. ¿Cuál es la solubilidad del $\text{Cu}(\text{OH})_2$ en agua, a 25 °C? (1,0 puntos)
 b. ¿Cuál será la concentración máxima de $\text{Cu}^{2+}(\text{ac})$ en la sangre si su pH es 7,4? (1,0 puntos)
S: $s = 1,765 \cdot 10^{-7} \text{ M}$; $[\text{Cu}^{2+}] = 3,487 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

7.3 Factores que afectan a la solubilidad de precipitados.

En cualquier proceso analítico el químico necesita disolver precipitados para poder continuar con su análisis químico o provocar que precipite todo el producto para determinar la composición del mismo en la muestra. Ello nos obliga a utilizar convenientemente las leyes que regulan el equilibrio para conseguir los resultados deseados. Hay varios efectos que nos van a ayudar en este cometido, de los que ahora estudiaremos sólo uno, **el efecto de ion común**.

La manera más sencilla de entender este efecto es, partiendo de la disolución que usábamos para establecer la relación entre el producto de solubilidad, K_s y la solubilidad molar, s . Si suponemos que cuando añadimos el AgI al agua, ésta ya contiene, como concentración inicial c_0' uno de los iones comunes a nuestra sal (supondremos Ag^+ , por ejemplo, procedente de haber disuelto en esa agua previamente AgNO_3), entonces nuestros cálculos del equilibrio se ven modificados de la siguiente manera:

[] moles/L (M)	AgI (sólido) \leftrightarrow $\text{Ag}^+(\text{ac})$	+	$\text{I}^-(\text{ac})$
Inicial	c_0		$[\text{Ag}^+]_0$
gastado	s'	-	-
formado	-	s'	s'
equilibrio	$c_0 - s'$		$[\text{Ag}^+]_0 + s'$

Ahora, el K_s del AgI, que valdrá lo mismo, se expresará como:

$$K_s = ([\text{Ag}^+]_0 + s') \cdot s'$$

Como K_s no cambia, es evidente que la solubilidad ahora, s , debe ser menor que si no hubiera ese ion común. Recordemos que si $[\text{Ag}^+]_0 = 0$ (agua pura, sin ion común), $K_s = s^2$ y ahora hay un término, $[\text{Ag}^+]_0 > 0$, que hace que $s' < s$. La solubilidad disminuye por el hecho de que en la disolución haya un ion común. Este efecto es el que se conoce como **efecto de ion común**.

Podemos llegar a este mismo resultado, pero observándolo de manera distinta. Podemos suponer que tenemos disuelta la máxima cantidad de AgI posible, la solubilidad molar, s , y añadimos una cierta cantidad

de AgNO_3 que aumentará la concentración de Ag^+ . Como hemos visto hasta ahora, la solubilidad de AgI disminuirá a un valor $s' < s$. ¿Qué podemos esperar? Que parte del AgI que se había disuelto previamente precipite ahora, al añadir el ion común. Este efecto es de gran utilidad en análisis químico, y se usa para reducir la solubilidad de muchos precipitados, o para precipitar totalmente un ion usando un exceso de agente precipitante.

Podemos ver también el efecto del ion común como una consecuencia del principio de Le Chatelier. Al añadir más producto, en este caso el ion común, el equilibrio se desplaza hacia los reactivos, hacia la precipitación. También es importante darse cuenta de que, cuando tenemos como ion común el catión plata $[\text{Ag}^+]$, por ejemplo, ya no coinciden $[\text{Ag}^+]$ con la de $[\text{Cl}^-]$ en el equilibrio, sino que $[\text{Ag}^+] > [\text{Cl}^-]$.

*Una última observación para los ejercicios siguientes. Veras que, como $s' < s$ y s ya es muy pequeño (sustancias insolubles, que son las que precipitan) **generalmente s' es despreciable frente a la concentración añadida del ion común** que se suele hacer con una sal muy soluble. Simplifica los cálculos.*



EJERCICIOS

79. (338-S22) A 25 °C, el producto de solubilidad del cloruro de plata, AgCl , es $1,7 \cdot 10^{-10}$. Determine:
- La solubilidad del compuesto en agua, expresando el resultado en mg/L. (Hasta 0,8 puntos)
 - La solubilidad del compuesto en una disolución de NaCl 0,1M y justifique la diferencia encontrada con respecto al apartado anterior. (Hasta 1,2 puntos)
- S: 1,87 mg/L; $2,4 \cdot 10^{-5}$ mg/L (prácticamente insoluble). <https://bit.ly/3HfZv0s>**
80. (328-J22) El fluoruro de magnesio (MgF_2) es una sal muy poco soluble en agua, cuya constante del producto de solubilidad es $K_{ps} = 8 \cdot 10^{-8}$. Calcule, justificando cualquier simplificación:
- La solubilidad del fluoruro de magnesio en moles/L. (Hasta 0,8 puntos)
 - La solubilidad del fluoruro de magnesio en una disolución 0,5 M de fluoruro de sodio. (Hasta 1,2 puntos)
- S: $s = 2,71 \cdot 10^{-3}$ M; $3,2 \cdot 10^{-7}$ M; <https://bit.ly/3HfZv0s>**
81. (243-J18) El fluoruro de bario BaF_2 se caracteriza por ser muy poco soluble en agua, con un K_{ps} que vale $1,84 \cdot 10^{-7}$. Calcule la solubilidad del BaF_2 en g/L:
- En agua pura. (Hasta 0,8 puntos)
 - En una disolución acuosa 1 M de NaF . (Hasta 1,2 puntos)
- S: 0,63 g/L y $3,2 \cdot 10^{-5}$ g/L efecto ion común**
- 82.- (184-J15) A 25 °C, el producto de solubilidad del PbI_2 es de $1,4 \cdot 10^{-8}$:
- Calcule la solubilidad de dicha sal y exprésela en mg/L. (1,0 puntos)
 - Calcule las concentraciones molares de los iones I^- y Pb^{2+} en una disolución saturada de PbI_2 . (0,5 puntos)
 - Explique, cualitativamente, cómo afectaría a la solubilidad de dicha sal la adición de NaI . (0,5 puntos)
- S: 709 mg/L; $[\text{Pb}^{2+}] = 1,52 \cdot 10^{-3}$ M; $[\text{I}^-] = 3,04 \cdot 10^{-3}$ M; disminuirá la solubilidad (ion común)**
83. (312-S21) A 25 °C, el producto de solubilidad del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ es de $6,3 \cdot 10^{-17}$
- Calcule la solubilidad de dicha sal y exprésela en g/L (Hasta 0,7 puntos)
 - Calcule las concentraciones molares de los iones OH^- y Zn^{2+} en una disolución saturada de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (Hasta 0,5 puntos)
 - Explique, cuantitativamente, cómo afectaría a la solubilidad de dicha sal la adición de NaOH 1 M. (Hasta 0,8 puntos)
- S: $2,5 \cdot 10^{-4}$ g/L; $2,5 \cdot 10^{-6}$ M y $5 \cdot 10^{-6}$ M; Su nueva s sería $6,3 \cdot 10^{-13}$ M**
84. (268-J19) La solubilidad del hidróxido de manganeso (II) en agua es de 1,96 mg/L. Calcule:
- La constante del producto de solubilidad de dicha sustancia. (Hasta 0,5 puntos)
 - Calcule el pH de la disolución saturada. (Hasta 0,5 puntos)
 - Calcule la solubilidad del hidróxido de manganeso (II) en una disolución de hidróxido de sodio 0,1 M. (Hasta 1,0 puntos)
- S: $s = 2,203 \cdot 10^{-5}$ M; $K_{ps} = 4,28 \cdot 10^{-14}$; pH=9,64; $s = 4,28 \cdot 10^{-12}$ M, mucho menor que la original**
85. (209-J16) La constante del producto de solubilidad del AgBr es $7,7 \cdot 10^{-13}$ a 25 °C. Calcule la solubilidad del AgBr , en g/L:
- En agua pura. (0,8 puntos)
 - En una disolución de bromuro sódico 10^{-3} M. (1,0 puntos)

- c. Compare los valores obtenidos y justifique la diferencia encontrada. (0,2 puntos)
86. (220-S16) A 1 L de disolución de nitrato de plata (AgNO_3) de concentración $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ se le añade, gota a gota, una disolución 0,001 M de cloruro de sodio. Cuando se han añadido $1,8 \text{ cm}^3$ de esta disolución, comienza a precipitar un compuesto. Considere que los volúmenes son aditivos.
- a) Escriba la reacción que tiene lugar y especifique el compuesto que ha precipitado. (0,8 puntos)
- b) Calcule la constante del producto de solubilidad del compuesto que ha precipitado. (1,2 puntos)
- S: $K_S = 1,794 \cdot 10^{-10}$**
87. (253-S18) La constante del producto de solubilidad del CaF_2 es $2,7 \cdot 10^{-8}$.
- a. Calcule la máxima cantidad de dicha sal, en gramos, que podría estar contenida en 150 mL de disolución. (Hasta 1,0 puntos)
- b. Calcule la concentración del ion Ca^{2+} que permanecería en disolución si a la disolución saturada anterior se le añade NaF sólido hasta una concentración de 0,2 M. Deberá justificarse cualquier aproximación que se haga. (Hasta 1,0 puntos)
- S: 0,022 g; $6,75 \cdot 10^{-7} \text{ M}$**

EJERCICIOS DE LA PAU CYL 2007-23

88. (284-J20) El producto de solubilidad del $\text{Mn}(\text{OH})_2$ es $4,6 \cdot 10^{-14}$. Calcule:
- a. La solubilidad del hidróxido de manganeso en g/L. (Hasta 1,0 puntos)
- b. El pH de una disolución saturada de $\text{Mn}(\text{OH})_2$. (Hasta 1,0 puntos)
- S: $2 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$; 9,65**
89. (102-J11) En un recipiente de 5 L, se produce la reacción $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{HI}(\text{g})$. A $397 \text{ }^\circ\text{C}$ se encuentran en equilibrio 0,02 moles de H_2 , 0,02 moles de I_2 y 0,16 moles de HI. Calcule y responda razonadamente:
- a) Las constantes de equilibrio K_c y K_p . (0,8 puntos)
- b) La presión parcial de cada componente en el equilibrio. (0,4 puntos)
- c) ¿Cómo evoluciona el equilibrio al aumentar la presión total del sistema, si mantenemos constante la temperatura? (0,4 puntos)
- d) ¿Cómo evoluciona el sistema al añadir hidrógeno, suponiendo constante la temperatura? (0,4 puntos)
- S: a) $K_c = K_p = 64$; b) $p(\text{H}_2) = p(\text{I}_2) = 0,22 \text{ atm}$; $p(\text{HI}) = 1,76 \text{ atm}$.**
90. (90-S10) A 10 mL de una disolución de sulfato de cromo(III), $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, 0,3 M, se le añaden 50 mL de cloruro cálcico, CaCl_2 , 0,1 M para formar un precipitado de sulfato cálcico, CaSO_4 .
- a. Escriba la reacción que tiene lugar. (0,4 puntos).
- b. Calcule la cantidad en gramos de sulfato cálcico que se obtienen. (0,8 puntos).
- c. Determine la concentración de los iones que permanecen disueltos, suponiendo que los volúmenes son aditivos, después de tener lugar la reacción de precipitación. (0,8 puntos).
- S: a) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{CaCl}_2 \rightarrow 3\text{CaSO}_4 + 2\text{CrCl}_3$; b) 0,68 g CaSO_4 ; c) $[\text{Cr}^{3+}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,066 \text{ M}$; $[\text{Cl}^-] = 0,17 \text{ M}$.**